N° D'ORDRE : 7
Série : U

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Mention : *SCIENCES*

PAR

PHILIPPE BRANDT

INGÉNIEUR-CHIMISTE DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE LA VILLE DE MULHOUSE,
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

1re THÈSE : *a)* **Etude de la sulfonation et de la nitration de l'anthracène.**

b) **Etude de la réduction de l'anthraquinone-β-monosulfonate de Na.**

2me THÈSE : **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 16 DEC 1922 *devant la Commission d'examen.*

MM. HACKSPILL, *Président*
GAULT,
STAEHLING, *examinateurs*

MULHOUSE. — IMPRIMERIE ERNEST MEININGER

1922

95372.

N° D'ORDRE : 7
Série : U

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Mention : *SCIENCES*

PAR

PHILIPPE BRANDT

INGÉNIEUR-CHIMISTE DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE LA VILLE DE MULHOUSE,
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

1re THÈSE : *a)* **Etude de la sulfonation et de la nitration de l'anthracène.**

b) **Etude de la réduction de l'anthraquinone-β-monosulfonate de Na.**

2me THÈSE : **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le *1922 devant la Commission d'examen.*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MM. HACKSPILL, *Président*
GAULT, STAEHLING, } *examinateurs*

MULHOUSE. — IMPRIMERIE ERNEST MEININGER

1922

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen	MM. P. MULLER,	Professeur de Chimie générale et de Chimie physique.
Doyen honoraire	E. BATAILLON.	
Professeurs....	A. DENJOY,	Mathématiques générales.
	G. VALIRON,	Calcul différentiel et intégral.
	H. VILLAT,	Mécanique.
	M. FRÉCHET,	Analyse supérieure.
	E. ESCLANGON,	Astronomie.
	P. WEISS,	Physique générale.
	H. OLLIVIER,	Physique générale.
	E. ROTHÉ,	Physique du Globe.
	L. HACKSPILL,	Chimie minérale.
	H. GAULT,	Chimie organique.
	E. TOPSENT,	Zoologie et Anatomie comparée
	C. HOUARD,	Botanique.
	E. TERROINE,	Physiologie générale.
	J. de LAPPARENT,	Pétrographie.
	M. GIGNOUX,	Géologie et Paléontologie.
	E. CHATTON,	Biologie générale.
	E. BAUER,	Physique mathématique.
	E. CORNEC,	Chimie appliquée.
	H. LABROUSTE,	Physique du Globe.
	G. RIBAUD,	Physique générale.
	F. VLÈS,	Physique biologique.
Secrétaire	A. RENARD.	

A la mémoire de mon Père.

A ma Mère.

Le présent travail a été exécuté sous la direction de M. le professeur BATTEGAY *dans les laboratoires de l'Ecole supérieure de Chimie de la ville de Mulhouse.*

Je tiens particulièrement à remercier ici mon éminent maître, M. le professeur BATTEGAY, *pour les conseils éclairés qu'il a bien voulu m'apporter pendant l'exécution de ce travail. J'y joins l'expression de ma gratitude envers M. le professeur* WILD, *directeur de l'Ecole de Chimie, et envers les membres du corps enseignant pour la bienveillante sollicitude qu'ils m'ont témoignée durant mes études.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548024_0048

INTRODUCTION

Les acides sulfonés de l'anthracène peuvent être obtenus soit par sulfonation directe de l'anthracène, soit par réduction des dérivés sulfonés de l'anthraquinone. De ces deux méthodes, la sulfonation directe, qui semblerait à première vue présenter des avantages, n'est pas utilisée en grand, du moins jusqu'à présent, vu qu'elle mène toujours à plusieurs produits différents et nécessite par conséquent des séparations plus ou moins longues. Tous les dérivés de l'anthracène employés industriellement sont fabriqués à partir de dérivés anthraquinoniques. Pourtant des recherches ont été entreprises afin d'obtenir, avec des rendements convenables, les acides anthracènesulfoniques. Mais les publications faites sur ces travaux sont peu nombreuses, confuses et présentent entre elles des contradictions, si bien que nous avons été incités à examiner de plus près le problème, en recherchant le moyen le meilleur d'obtenir les acides α et β anthracènemonosulfoniques par sulfonation directe et en essayant de trancher les contradictions de la littérature. (La confusion de la littérature ayant trait à la sulfonation de l'anthracène a frappé également d'autres chercheurs. Nous trouvons une indication à ce sujet dans l'ouvrage de M. de Barry Barnett « Anthracene and Anthraquinone », qui a paru pendant l'exécution de notre travail.)

Dans un autre ordre d'idées, nous avons étudié un cas spécial de la réduction de l'anthraquinone sulfonate de Na, afin de nous rendre compte de la possibilité d'obtenir ainsi les acides anthracènemonosulfoniques.

Notre étude de la sulfonation nous a amenés à rechercher comment l'introduction du groupe $-SO_3H$ était orientée dans la molécule de l'anthracène et comment on

pouvait chercher à expliquer cette orientation. Nous avions tacitement espéré saisir, au cours de ces travaux, un anthracènemesosulfoné, sans jamais du reste y parvenir. Puis, en faisant varier le milieu dans lequel nous opérions, nous avons réalisé une sulfonation de l'anthracène au moyen d'anhydrosulfate de pyridinium, ce qui équivaut en fait à une sulfonation en milieu basique. Adaptant ce procédé à la nitration, nous avons effectué le pendant de la sulfonation en milieu pyridinique : la nitration au moyen de nitrate de pyridinium. Ceci fait l'objet du premier chapitre de ce travail.

Dans le second chapitre, nous examinons la possibilité d'obtenir les acides anthracènemonosulfoniques par réduction de l'anthraquinonemonosulfonate de Na au moyen de rongalite et d'hydrosulfite. Au cours d'une étude sur l'emploi du β-anthraquinone monosulfonate de Na comme catalyseur dans le rongeage du grenat de α-naphtylamine, MM. Battegay, Wagner et Lipp (Bulletin Soc. Ind. Mulhouse, 1921, p. 232 ; cf. en outre Ch. Sunder et M. Bader, Bulletin Soc. Ind. Mulhouse, 1921, p. 185 ; H. Schmid, Bulletin Soc. Ind. Mulhouse) constataient, en effet, que ce corps n'a pas de propriétés catalytiques et ils émirent, entre autres, l'hypothèse que la réduction ne s'arrête pas à l'anthrahydroquinone sulfonée, mais aboutit éventuellement aux dérivés de l'anthracène. Nous n'avons pu confirmer que partiellement cette dernière éventualité : la réaction nous conduisant à l'échelon de réduction précédant. Cela nous a donné l'occasion d'étudier quelques corps nouveaux, dont l'anthranol et l'anthrone sulfonés.

CHAPITRE I

A. Les acides α et β anthracènemonosulfoniques.

1° Sulfonation en milieu acide.

2° Sulfonation en milieu basique.

B. Nitration de l'anthracène en milieu basique.

HISTORIQUE

Le premier auteur qui décrit les acides anthracènemonosulfoniques est Lincke (J. Pr. Chem. II, T. XI, p. 72 et Bl. 1876, T. XXV, p. 34), qui prétend les obtenir en chauffant au bain-marie 1 partie d'anthracène et 3 parties d'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'une prise se dissolve dans l'eau avec une coloration brune. Ce travail donne lieu à une première contradiction. Les essais répétés par Liebermann (Ber. 12, p. 592) ne conduisirent pas du tout au résultat attendu et Liebermann n'obtient que des acides disulfoniques, à savoir les acides 1—5 et 1—8 anthracènedisulfoniques (Ann. 212, p. 543). Il apparaissait, d'ores et déjà, que l'anthracène se sulfonait plus facilement que le naphtalène et qu'il fallait opérer avec des précautions spéciales. Graebe et Liebermann, puis Liebermann et von Rath (Ber. 8, p. 246) obtinrent de petites quantités d'un acide monosulfonique en sulfonant l'anthracène à froid avec de l'acide concentré. Ces auteurs ne donnent aucune précision sur leur manière d'opérer. Devant le peu de succès de ses tentatives, Liebermann renonce, par la suite, à préparer par sulfonation directe les acides anthracènemonosulfoniques, pour les préparer avec d'excellents rendements par réduction des dérivés

correspondants de l'anthraquinone, procédé devenu industriel depuis. La réduction s'opère, soit avec de l'acide iodhydrique et du phosphore (blanc ou rouge (Ber. 12, p. 589), soit avec du zinc et de l'ammoniaque (Ann. 212, p. 57, et Ber. 15, p. 852), ou bien encore avec de l'amalgame de sodium (Liebermann et Bischoff, Ber. 13, p. 47).

La Société anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis prit, de son côté, un brevet sur un procédé consistant à sulfoner l'anthracène au moyen d'un acide sulfurique de 67 % (53° B^c) à une température de 120 à 135° (D. R. P. 72226 Friedländ., T. III, p. 195), ou à sulfoner avec du bisulfate de sodium, potassium ou ammonium ou encore avec les résidus de la fabrication de l'acide nitrique, c'est-à-dire un mélange de sulfate et bisulfate de sodium à une température de 140—145° (D. R. P. 77311 Friedl. IV, p. 271). On obtiendrait surtout un acide monosulfonique, dans lequel de Barry Barnett voit un acide α (Anthracene and anthraquinone, p. 62), alors qu'il ressort d'un travail de W. Hefter (B. 28, p. 2258) que ce produit, identifié par Liebermann, est un acide β, et, en quantité moindre, trois acides disulfoniques (D. R. P. 73961), dont on peut augmenter les rendements jusqu'à obtenir l'un d'entre eux comme produit principal de la réaction en augmentant les quantités d'acide employées (D. R. P. 76280). Une nouvelle contradiction surgit ici. Ce procédé ne donnerait que presqu'exclusivement des acides disulfonés (Bayer, D. R. P. 251695, Friedländ. XI, p. 537).

Il résulte de ce qui précède que, toutes les fois qu'on essaie de sulfoner directement l'anthracène en milieu d'acide sulfurique, on obtient des acides disulfonés. Il restait donc à essayer une sulfonation dans un milieu n'ayant pas d'action sur l'anthracène ou ses produits de sulfonation (du moins dans les conditions dans lesquelles on opère) et ne subissant lui-même aucune modification de la part des agents sulfonants. La réaction serait ainsi suffisamment adoucie pour ne plus mener à des produits disulfonés. C'est l'idée dont part le brevet allemand 251695 (Friedländ, XI, p. 537), qui est le dernier en date

et fut pris en 1914 par les Farbenfabriken Bayer. Son énoncé est le suivant : « Procédé pour obtenir des acides anthracènemonosulfoniques, caractérisé par le fait que l'on sulfone l'anthracène en présence d'acide acétique glacial ».

Selon les auteurs, ce procédé permettrait d'obtenir 50 % d'acide α et jusqu'à 30 % d'acide β.

A.

PARTIE THÉORIQUE

1° Sulfonation en milieu acide.

Le brevet de Bayer étant le plus récent et le seul qui n'ait pas subi de contradiction, nous en avons entrepris l'étude, afin de nous rendre compte s'il menait effectivement au but poursuivi.

L'agent sulfonant employé ici est indifféremment de l'oléum à 20 % de SO_3 ou la chlorhydrine sulfurique. Ceux-ci sont ajoutés à froid au mélange bien agité d'anthracène et d'acide acétique glacial, puis on porte à 95° et, la sulfonation terminée, on sépare les acides formés sous forme de leurs sels sodiques, les deux isomères cristallisant à des températures différentes. Nous décrivons dans la partie expérimentale une séparation des deux isomères, comme sels de Ba, séparation que nous préférons, vu qu'elle est plus radicale.

Les produits obtenus ont été identifiés comme étant effectivement des acides α et β anthracènemonosulfoniques. En outre des dosages de Na et de S, nous nous sommes servis, pour identifier la position des groupes SO_3H, du brevet D. R. P. 228876 (B. A. S. F. 1910), d'après lequel on peut transformer les acides sulfonés de l'anthracène et de ses dérivés substitués dans les dérivés chlorés cor-

respondants de l'anthraquinone par simple action du chlore naissant. Nous avons en outre préparé, par fusion alcaline, les α et β anthrols, qui sont connus, et les α et β-sulfochlorures. L'α sulfochlorure n'étant pas encore mentionné, nous avons essayé de l'obtenir à l'état pur et, n'y étant pas parvenus, nous l'avons transformé en α-sulfamide, également inconnue.

2° Sulfonation en milieu basique.

L'acide acétique glacial employé dans le procédé mentionné ci-dessus agit surtout comme diluant. (Pour dissoudre 1 partie d'anthracène, il faut en effet 45 parties d'acide acétique glacial.) Nous avons pensé qu'en employant comme milieu un véritable solvant de l'anthracène, autre que l'acide sulfurique, nous pourrions augmenter les rendements en produits sulfonés, en rendant plus intime le mélange de sulfonation. Or si, d'une part, l'un des meilleurs solvants de l'anthracène est la pyridine et qu'il semblerait normal de l'envisager ici, celle-ci, d'autre part, n'est plus inactive vis-à-vis des agents sulfonants avec lesquels elle forme, comme du reste avec un grand nombre de sels de la plupart des métaux lourds, des complexes du type ammonium avec azote pentavalent. Certains de ces corps, notamment le complexe phosgène-pyridine et acide chlorsulfonique-pyridine (Morel, Bl. XXI, p. 828, et Verly, Bl. XXV, p. 46, 1901), ont la faculté de se dédoubler en régénérant la pyridine et en libérant les radicaux fixés par elle, radicaux qui pourront réagir à leur tour, si on leur en donne la faculté.

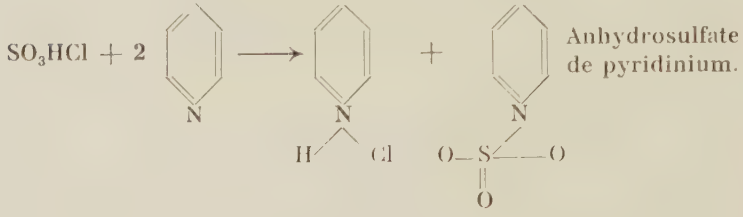
Si, malgré ces faits, nous n'avons pas hésité à envisager la pyridine comme milieu de sulfonation, c'est que nous nous plaçons au point de vue que l'anthracène constitue un hydrocarbure hautement non saturé, grâce à ses doubles liaisons éthyléniques, et qu'il pourrait être susceptible de dédoubler l'anhydrosulfate de pyridinium en enlevant à la pyridine le groupe acide qu'elle fixe pour s'en emparer. En outre, nous pourrions éventuellement améliorer le rendement en produits sulfonés et

nous effectuerions l'introduction d'un groupe acide dans un hydrocarbure aromatique en opérant dans un milieu franchement basique.

Une première série d'essais effectuée en faisant varier méthodiquement la température (95—115°), le temps de sulfonation et la quantité de pyridine utilisée (jusqu'à un minimum de 5 mol. pour 1 mol. de chlorhydrine sulfurique), nous permit de constater qu'il y avait effectivement sulfonation. Une prise diluée donnait la forte fluorescence violette des acides anthracènemonosulfoniques et par salage un léger précipité se déposait. Les rendements pourtant n'étant que minimes, nous avons remplacé le gros excès de pyridine employé comme solvant par un milieu neutre. Des essais faits avec du sulfure de carbone à 60° et du tetrachlorure de carbone à 78° nous permirent de constater, encore ici, la formation de dérivés sulfonés, mais en quantités extrêmement faibles. Par contre, des essais effectués en milieu de pétrole à une température de 165 à 175° nous fournirent 40 % de produits sulfonés (par rapport à l'anthracène mise en œuvre), dont la presque totalité donna par chloruration au moyen de chlorate de sodium et d'acide chlorhydrique de l'α-chloranthraquinone. Les quantités de β-anthracènemonosulfonate de sodium isolées ne dépassaient pas 1 % de l'anthracène initial. L'addition de sels de mercure n'influe en aucune façon la réaction et n'augmente pas les rendements. Dans des essais ultérieurs, nous avons employé comme milieu le nitrobenzène, qui est un bon solvant de l'anthracène, sans obtenir plus de 15—20 % de produits sulfonés, que nous avons identifiés comme étant de l'acide α anthracènemonosulfonique, en presque totalité. Nous nous étions rendus compte, au préalable, que le nitrobenzène ne subit aucune altération, lorsqu'on le chauffe avec de l'anhydrosulfate de pyridinium entre 175 et 200° (cf. Ann. 177, p. 60, acide nitrobenzènesulfonique).

Ajoutons encore que la masse de sulfonation présentait une réaction neutre au congo et que tous les essais ont été effectués en présence d'un excès de pyridine. En admettant en effet avec J. Wagner (Ber. XIX,

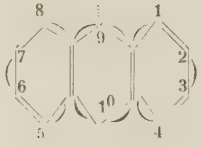
p. 1157) que le complexe formé par la chlorhydrine sulfurique et la pyridine soit un anhydrosulfate de pyridinium, on admet que la chlorhydrine réagit sur deux molécules de pyridine, selon la réaction suivante:



Or, nous avons employé de 3–4 molécules de pyridine pour 1 molécule de chlorhydrine.

L'ORIENTATION DE LA SULFONATION DANS LE NOYAU ANTHRACÉNIQUE.

Toute réaction de substitution dans la chimie organique peut être considérée, suivant la proposition de Kékulé, comme étant précédée d'une addition. Cette hypothèse est particulièrement attrayante dans le cas de l'anthracène, vu l'état de non-saturation dans lequel se trouve cet hydrocarbure. En adoptant la manière de voir de Thiele (Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen, Ann. 306, p. 141, 1899), cet état de non-saturation peut être mis en évidence schématiquement de la manière suivante:



Les différentes valences partielles du noyau anthracénique se saturent mutuellement, comme cela est le cas

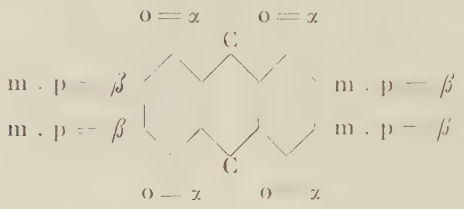
pour le benzène ou le naphtalène. Mais la quatrième valence des C en 9 et 10 est supposée répartie en quelque sorte en deux demi-valences. Celles-ci ne pourront être neutralisées qu'imparfaitement par l'affinité résiduelle des C se trouvant entre les positions 8 et 9, 9 et 1, 10 et 4 et 10 et 5, cette affinité résiduelle étant déjà prise à contribution par celle des C en α. Les atomes de C en meso resteront donc porteurs d'une affinité libre, d'où leur grand pouvoir de réaction.

Cette hypothèse, qui explique parfaitement toutes les substitutions qui sont la suite d'une réduction, d'une oxydation, d'une nitration, bromuration ou chloruration, opérations qui portent toutes sur les C médians, ne permet pourtant pas de prévoir pourquoi, dans la sulfonation, les résultats sont différents. On n'a pas obtenu, en effet, jusqu'à présent de mesosulfoanthracène et la sulfonation porte toujours sur les noyaux benzéniques. Nous donnons l'explication suivante de ce phénomène. L'anthracène n'est, à proprement parler, que la réunion de deux noyaux benzéniques, reliés par deux chaînes latérales aliphatiques.

Si nous envisageons chacun de ces deux noyaux séparément, nous pouvons considérer les carbones médians comme étant des substituants de ces noyaux, au même titre que le groupe — CH_3 dans l'o-xylène. Cette manière de voir est du reste appuyée par les synthèses de l'anthracène effectuées à partir de toluène ou de xylène.

Or, si la réduction, l'oxydation, l'halogénation et la nitration (avec HNO_3 dilué le toluène donne du phénylnitrométhane) peut porter dans la chaîne latérale des corps mentionnés, le groupe sulfo, par contre, est toujours introduit dans le noyau. Il ne nous semble donc plus étonnant que cette même différence se retrouve dans le cas de l'anthracène. Quant au fait que la sulfonation est orientée en α et β, il s'explique naturellement si l'on considère le C médian comme le reste d'un groupe CH_3 orientant une substitution ultérieure en ortho et para, c'est-à-dire accélérant la réaction (cf. théorie de

Hollmann: Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, p. 354 et suivantes).



Il faut évidemment tenir compte du fait que le milieu employé, la température à laquelle on opère et la nature même du substituant, jouent un rôle quant à la quantité respective des deux isomères que l'on obtient (Hollmann, loc. cit., p. 477).

Sur ces entrefaits, notre attention ayant été attirée sur un travail de M. Martinet (M^lle Roux et M. Martinet, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, T. 172, N° 7, 14. II. 1921) dans lequel cet auteur explique très ingénieusement l'orientation de la sulfonation de l'anthraquinone par une transposition du groupe SO_3H, nous avons été amenés à vérifier notre propre conception en appliquant à l'anthracène les idées de M. Martinet. Voici un aperçu de ces idées: La position en α de l'anthraquinone étant plus mobile que la position β (nous en apportons une nouvelle preuve dans le second chapitre de ce travail), on ne voit pas pourquoi le groupe sulfo est orienté en β au lieu de substituer l'hydrogène le plus mobile. Si cela a lieu, c'est que dans la sulfonation de l'anthraquinone, en l'absence de toute substance étrangére, la vitesse d'introduction du groupe sulfo en α est de la même grandeur que la vitesse de transposition de ce groupe d'α en β. Pour obtenir le dérivé α, il suffit d'opérer en présence d'un catalyseur, qui abaisse la température de réaction de façon qu'à cette température abaissée la vitesse de transposition devienne nulle par rapport à la vitesse d'introduction. Se basant sur cette idée, M. Martinet prétend que le dérivé α isolé peut être transposé en dérivé β, par simple action de la chaleur. Il en résulte en outre, que, si on sulfone en présence de mercure,

mais à la température d'obtention du dérivé β, on supprime simplement l'action d'orientation du catalyseur. Mais on obtiendra de meilleurs rendements en dérivé β que lors de la sulfonation ordinaire.

Si ces principes se vérifiaient pour l'anthracène, nous devrions non seulement pouvoir orienter la réaction en sulfonant avec du mercure, mais encore augmenter les rendements en produits sulfonés. En outre, le fait qu'une transposition était possible nous permettait d'admettre qu'il pouvait y avoir sulfonation en meso, puis transposition immédiate, dans les conditions de travail employées par nous. Enfin, le dérivé α-anthracènesulfonique devait se transposer en dérivé β, par simple action de la chaleur.

Nous avons effectué une série de sulfonations avec et sans mercure. Ce dernier a été employé, soit comme mercure métallique, soit sous forme de sulfate mercureux ou d'oxyde. En opérant à la température habituellement employée par nous (95°), nous n'avons pu constater, en travaillant avec du mercure, qu'une légère augmentation des rendements, les proportions dans lesquelles les deux isomères étaient obtenus étant conservées. La sulfonation sans mercure fournit une moyenne de 30—32 % de dérivé α et 28 % de dérivé β. La sulfonation en présence de mercure fournit, encore que d'une façon peu régulière, 40 % de dérivé α et 32 % de dérivé β. En abaissant la température de sulfonation au-dessous de 95 % et en opérant en présence de mercure, nous n'avons constaté aucune modification de l'orientation dans le sens présumé.

Nous avons essayé, en outre, de transposer l'acide α anthracènemonosulfonique en acide β-anthracènemonosulfonique, en le chauffant pendant une heure et demie à des températures variant de 150 – 180° en milieu d'acide sulfurique de 96 %. Si la transposition avait lieu, nous devions obtenir les acides disulfonés 2.6 et 2.7, si non, les acides 1.5 et 1.8. En diluant la masse de sulfonation, neutralisant, puis traitant par HCl et $NaClO_3$, nous avons transformé les dérivés sulfonés obtenus dans les chloranthraquinones correspondantes. Le corps formé montre un point de fusion très peu net entre 210 – 230°,

ce qui correspond, d'après la courbe des points de fusion du système binaire 1,5, 1.8 dichloranthraquinones établie par MM. Battegay et Chaux (courbe inédite) à un mélange contenant à peu près 90 % de 1.5 dichloranthraquinone. Le P. F. n'est pas abaissé lorsqu'on mélange la substance avec un mélange de 90 % 1.5 chloranthraquinone et 10 % 1.8 chloranthraquinone. Il n'y a donc pas transposition. Ce résultat est pleinement confirmé par le fait que, lors de la sulfonation au moyen d'anhydrosulfate de pyridinium à des températures de 150—175°, nous avons obtenu presqu'exclusivement le dérivé α sulfoné, qui aurait dû se transposer à ces températures.

Nous avons étendu notre conception de l'orientation de la sulfonation à l'anthraquinone, avec cette différence qu'il faut considérer ici les C médians comme étant les restes de deux groupes — COOH, ce qui est corroboré par les synthèses de l'anthraquinone, partant d'acide orthobenzoylbenzoïque (Behr et van Dorp, Ber. 7, p. 578, et W. H. Perkin jun., Journ. of Chemical Soc. 1891, 1, p. 1012). Le groupe COOH oriente en meso une substitution ultérieure, c'est-à-dire ralentit la réaction, et nous avons par conséquent formation du dérivé β sulfoné, ce qui est effectivement le cas lors de la sulfonation directe de l'anthraquinone. Quant à la nitration, il faudrait admettre, vu qu'elle mène à de l'α nitroanthraquinone, que l'acide nitrique influence le groupe CO et modifie en quelque sorte son action d'orientation. Ce même phénomène se retrouve, moins accentué, lors de la nitration de l'acide phtalique, qui donne, en quantités à peu près égales, de l'acide α et β nitrophtalique (Miller, Ann. 208,224; Huisinga, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, 27, p. 260, 1908). Il y a, comme on voit, une analogie frappante entre la substitution de l'anthracène, d'une part, et celle de l'o-xylène, et entre la substitution de l'anthraquinone, d'autre part, et celle de l'acide phtalique. L'o-xylène se laisse très facilement sulfoner, déjà par action à froid d'acide sulfurique concentré (Jacobsen, Ber. 10,1015 et 1122), de même que l'anthracène, tandis que l'acide phtalique ne peut être transformé en son dérivé sulfoné que par de l'oléum, à une température dé-

passant 100° (Lœw, Ann. 143,257; Ree, Ann. 233,219), ce qui est le cas pour l'anthraquinone.

Le fait qu'en présence de mercure l'anthraquinone est sulfonée en α peut s'expliquer de deux manières, soit en admettant que le catalyseur est introduit dans le noyau et joue un rôle de substituant intermédiaire, soit en admettant qu'il se fixe provisoirement sur la valence partielle du groupe CO et empêche celui-ci d'avoir une action en quelque sorte bloquante sur la position α. La première de ces hypothèses est basée sur le fait, signalé par Dimroth et Schmaedel (Ber. 40, p. 2411), que le mercure, faisant exception à la règle commune, n'est pas orienté en méso par les groupes COOH et NO_2 dans le noyau benzénique, mais en ortho. Il y aurait donc addition du composé Hg.-X dans l'anthraquinone en ortho, c'est-à-dire en α, puis substitution de ce composé par le groupe SO_3H. La rapidité de cette réaction à la température considérée serait plus grande que l'introduction directe et on obtiendrait uniquement le dérivé α sulfoné.

Des essais entrepris par nous, afin de nous faire une opinion sur la seconde hypothèse, ne nous ont mené qu'à des résultats négatifs. Pensant que, si l'orientation en α était le fait d'une addition du mercure ou d'un composé Hg.-X sur le groupe CO, nous pourrions obtenir la même orientation en remplaçant le mercure par des corps formant facilement des dérivés oxoniums, nous avons effectué la sulfonation de l'anthraquinone en présence de $Sn Cl_4$. Nous n'avons obtenu que le dérivé β sulfoné. Nous ne voulons pourtant pas conclure avant d'avoir entrepris à ce sujet d'autres essais.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Sulfonation de l'anthracène en milieu acide.

Nous avons opéré en nous inspirant des principes donnés par le brevet allemand N° 251695 (Friedl. 1912-14, p. 537).

50 gr. d'anthracène purifié (le produit employé par nous avait un P. F. 209°, une teneur de 90 – 93 %, ne

contenant plus que 0,05 % de paraffines) sont finement pulvérisés et introduits dans 100—125 cc. d'acide acétique glacial. On agite énergiquement avec un agitateur et, en refroidissant avec de la glace, on laisse égoutter lentement dans la suspension d'anthracène dans l'acide acétique 35 gr. de chlorhydrine sulfurique (incolore P. E. 156°) ou 65 gr. d'oléum à 20 % SO_3, de façon à ne pas avoir un trop fort dégagement de vapeurs. Une fois l'agent sulfonant introduit, on porte rapidement à 95°, en plongeant par exemple le ballon dans l'eau d'un bain-marie bouillant. On maintient à cette température pendant 5 heures (lorsqu'on sulfone avec de la chlorhydrine ou 3 heures lorsqu'on sulfone avec de l'oléum). L'anthracène entre partiellement en solution et, après un certain temps, la masse a pris une coloration vert-olive.

Séparation des dérivés α et β.

a) Comme sels de Na. — La sulfonation terminée, on verse le contenu du ballon dans 0,900—1,250 litres d'eau. On agite fortement et porte au bouillon le liquide verdâtre. L'anthracène inaltéré reste insoluble, les acides sulfoniques entrent en solution. On sale ensuite avec 200 à 300 gr. de sel marin. Les acides se déposent sous forme de leurs sels sodiques et on filtre à froid à la trompe. Le filtrat ne contient que de l'acide sulfurique, les sels des acides anthracènesulfoniques et l'anthracène inaltéré restent sur le filtre.

On reprend ce résidu par 0,800—1,125 l. d'eau, porte au bouillon en agitant énergiquement, puis laisse refroidir à 40°. Le sel sodique de l'acide β cesse d'être soluble à cette température et se dépose avec l'anthracène inaltéré, le sel α reste en solution. On filtre rapidement à la trompe et à travers d'un entonnoir bain-marie, permettant de maintenir la liqueur à filtrer à 40°.

Le filtrat. — Par refroidissement, il laisse déposer de petites paillettes jaunes-pâles brillantes d'α anthracènemonosulfonate de Na. En salant les eaux mères, on récupère le reste du produit.

Le résidu. — Il est extrait avec environ 2 litres d'eau bouillante en agitant fortement. On filtre rapidement au bouillon et à la trompe. Un produit jaune-pâle se dépose presque immédiatement dans le filtrat. C'est le sel *β*-anthracènemonosulfonique.

L'anthracène résiduel est traité par de l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne cède plus de produits sulfonés (c'est-à-dire jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus fluorescentes). Puis il est séché, recristallisé au besoin dans la pyridine et remis en œuvre.

Il est à remarquer qu'il n'est pas possible de séparer directement l'anthracène inaltéré des produits sulfonés, parce que l'anthracène se présente alors sous forme de très fines divisions, ainsi que les dérivés sulfonés qui pourraient se déposer au cours de la filtration. Les pores du filtre sont immédiatement bouchées et toute filtration devient impossible. De même, lorsqu'on sépare le mélange d'anthracène inaltéré et des produits sulfonés des eaux mères de sulfonation, après avoir salé, il est indispensable d'opérer avec d'assez grands volumes de liquide et éventuellement d'ajouter un peu de Na_2CO_3, si l'on veut obtenir une filtration un peu rapide.

b) Comme sel de Ba. — Au cours de la séparation précédemment décrite, nous nous sommes rendu compte qu'il y avait toujours d'assez notables quantités du dérivé *α* qui étaient entraînées avec le dérivé *β*, lors de la filtration à 40°. En salant, en effet, les eaux mères après que le sel *β* se soit déposé, dans l'espoir de récupérer le reste de ce produit, nous avons régulièrement obtenu un dépôt de sel *α*, En outre, la filtration à 40° est, au laboratoire du moins, une opération fort ennuyeuse à exécuter, vu que le résidu (mélange d'anthracène et de sel sodique, qui se dépose à l'état de très fines aiguilles) bouche très rapidement les pores des filtres, Enfin, si l'on opère à une température trop élevée, on court le risque d'entraîner du sel *β*, avec le dérivé *α*. Nous préférons de beaucoup séparer les deux isomères comme sels de Ba, ce qui permet une séparation plus radicale, le sel *α* barytique étant relativement facilement soluble dans l'eau

à chaud, le sel β barytique, par contre, tout à fait insoluble, même dans l'eau bouillante.

Nous donnons ici le mode d'opération, que nous avons élaboré : La sulfonation terminée, on verse le liquide dans environ 800 cc. d'eau, porte au bouillon, agite, sale et filtre. Le résidu, comprenant l'anthracène et les produits sulfonés, est repris par environ 800 cc. d'eau bouillante, puis on sale de nouveau et on filtre. Le résidu est encore lavé à l'eau tiède. Tout l'acide sulfurique est ainsi éliminé. On reprend le résidu par un grand volume d'eau bouillante (de 2 à 3 litres), agite et filtre rapidement à la trompe au bouillon. L'anthracène reste sur le filtre et est extrait à l'eau pour le débarrasser des petites quantités de produits sulfonés, qu'il retient encore. Le filtrat est porté à l'ébullition, afin de bien dissoudre les sels sodiques des acides anthracènemonosulfoniques, et on ajoute la quantité calculée de $BaCl_2$ en solution concentrée chaude. Il se forme immédiatement un précipité jaune-pâle de β-anthracènemonosulfonate de Ba, que l'on filtre à la trompe à chaud. Par refroidissement, l'α-anthracènemonosulfonate de Ba cristallise en belles paillettes brillantes. En concentrant les eaux mères, on récupère encore du produit.

Rendements : Sur 50 gr. d'anthracène employés, on obtient en moyenne 15 à 16 gr. de sel α et 14 gr. de sel β, c'est-à-dire 32 % de sel α et 28 % de sel β.

Analyse :

1° Dosage de S comme Na_2SO_4 :

Sel α		*Sel β*	
Pesé :	0,1834 gr.	Pesé :	0,3990 gr.
Na_2SO_4 trouvé :	0,0463 gr.	Na_2SO_4 trouvé :	0,1008 gr.
Na_2SO_4 trouvé en % :	25,25 %.	Na_2SO_4 trouvé en % :	25,234 %.
Na_2SO_4 calculé en % :	25,36 %.	Na_2SO_4 calculé en % :	25,36 %.

2° Dosage de S (méthode Carius) :

Sel α				*Sel β*			
$BaSO_4$	trouvé	=	82,8 %.	$BaSO_4$	trouvé	=	83,7 %.
$BaSO_4$	calculé	=	83,3 %.	$BaSO_4$	calculé	=	83,3 %.

Détermination de la position du groupe SO_3H.

I. — Nous avons transformé les dérivés sulfonés dans les chloranthraquinones correspondantes dont les points de fusion sont connus. La méthode employée est indiquée par le brevet 228876 (Friedl. X, 577, 1910 Hoechst.; cf. en outre: Fischer, D.R.P. 205195, et Ullmann, Ber. 46, 2703 et Ann. 311, 2). Elle consiste à faire agir du chlore naissant sur les dérivés de l'anthracène à transformer, ceux-ci se trouvant en solution aqueuse. En partant du dérivé α sodique ou α barytique, nous avons obtenu de l'α-chloranthraquinone P. F. 162° (après 3 recristallisations dans l'alcool) et en partant de sel β sodique, nous avons obtenu de la β-chloranthraquinone P. F. 210° (après 4 recristallisations dans l'alcool).

Il est à remarquer, à ce sujet, que les sels α se transforment beaucoup plus facilement que les sels β. La transformation de ces dérivés sulfonés en chloranthraquinones est fonction de la solubilité (ce qui, dans ce cas, joue un rôle) et de la position occupée par le groupe sulfo à remplacer. Le β-anthracènesulfonate de Ba, qui est insoluble dans l'eau, ne peut pas être transformé en chloranthraquinone. Cette différence est plus marquée dans la série anthraquinonique où l'α-anthraquinonemonosulfonate de Na se laisse facilement transformer, tandis que le dérivé β donne plus de difficultés.

II. — Nous avons, en outre, transformé par fusion alcaline les dérivés α et β sulfonés dans les anthrols correspondants et identifié ceux-ci avec les anthrols décrits par Tust (Ber. 37, p. 70), Liebermann et Lagodzinsky (Ann. 342, p. 68) et Hans Dienel (Ber. 38, p. 2863). L'α-anthrol fond à 152°; le β-anthrol se décompose sans fondre vers 200°. Tous deux se présentent sous forme de petits flocons bruns clairs.

Propriétés des acides α et β anthracènemonosulfoniques

Sels sodiques: L'α-anthracènemonosulfonate de Na cristallise de ses solutions aqueuses chaudes sous forme de petites paillettes jaunes pâles très brillantes. Lorsqu'il est pur, il est blanc grisâtre. Assez difficilement soluble

dans l'eau froide, il se dissout facilement dans l'eau chaude. Les solutions aqueuses froides ont une forte fluorescence bleue-violette. Il se dissout dans H_2SO_4 conc. avec une coloration brune verdâtre. Soluble dans l'acide acétique glacial à chaud.

Le β-anthracènemonosultonate de Na se présente sous forme de fines paillettes jaunes pâles (blanc grisâtre lorsque recristallisé) presqu'insolubles dans l'eau froide, ne se dissolvant bien que dans de grandes quantités d'eau bouillante. Les solutions ont également une fluorescence bleue violacée. Il se dissout dans H_2SO_4 conc. en brun. Chauffé à 160°, il perd ses 4 mol. d'eau de cristallisation. Ce sel est donc identique avec celui décrit par Liebermann (Ber. 12, p. 589).

Sels barytiques: Le sel α barytique se dépose par refroidissement de ses solutions aqueuses sous forme d'aiguilles bien développées ou de paillettes jaunes pâles. Difficilement soluble dans l'eau froide, bien soluble à chaud. Ses solutions ont également la fluorescence caractéristique des anthracènemonosulfonates.

Le sel β-barytique est totalement insoluble, même dans l'eau bouillante et cristallise sans eau de cristallisation en paillettes blanches jaunâtres.

Les sels potassiques sont obtenus en faisant bouillir les sels de Ba avec du K_2CO_3. On filtre à chaud et par refroidissement le sel potassique se sépare en cristaux jaunâtres bien formés.

Les sels de Pb et Mg sont insolubles dans l'eau, le sel α calcique est soluble à chaud, insoluble à froid, et le sel β est presqu'insoluble même à chaud.

α ET β SULFOCHLORURES D'ANTHRACÈNE.

20 gr. d'anthracènemonosulfonate de Na (ou 28 gr. de sel de Ba) séchés à 160° et pulvérisés sont intimement broyés aver 15 gr. de PCl_5. Le mélange est versé dans un ballon sec et additionné de $POCl_3$ jusqu'à formation d'un liquide assez fluide. On plonge le ballon, surmonté d'un réfrigérant à reflux, dans l'eau d'un bain-marie bouillant et chauffe pendant 1 heure. Après quoi, on verse le produit de réaction, qui est jaunâtre, sur de la

glace pillée en agitant. Il se dépose des flocons jaunes qui sont filtrés à la trompe, copieusement lavés à l'eau et broyés dans un mortier avec une solution concentrée de Na_2CO_3, puis filtrés et lavés. On obtient un produit jaune, donnant la réaction de l'hepar et des halogènes.

Le dérivé β ainsi obtenu a été comparé avec le dérivé β, décrit par W. Hefter (Ber. 28, p. 2258) et identifié avec lui. Le dérivé α, préparé de la même manière, se présente également sous forme de flocons jaunes canari, solubles dans l'alcool, l'acide acétique glacial, le toluène, le xylène, benzène, anisol, assez solubles dans la ligroïne, le tétrachlorure de C, l'éther, le nitrobenzène, le chloroforme. Le corps cristallise très difficilement. Nous avons réussi à obtenir en petites quantités de très beaux cristaux, en cristallisant d'une solution très concentrée de chloroforme. Mais les analyses donnèrent des résultats trop élevés, ce qu'il faut attribuer au fait que le sulfochlorure ainsi cristallisé retient des traces de solvant. Nous avons transformé ce sulfochlorure en α-sulfamide en chauffant à 150°, pendant 4 heures, 2 gr. de sulfochlorure avec 10 cc. d'une solution concentrée d'ammoniaque alcoolique. On obtient de petits cristaux bruns qui, lavés à l'eau chaude, cèdent un peu d'anthracènemonosulfonate de Na. Ce dernier s'est vraisemblablement formé lorsqu'on a chauffé le sulfochlorure avec l'ammoniaque alcoolique (cf. Hefter, Ber. 28, p. 2258) P. F. 205°.

Action de l'amalgame de Na sur les anthracènemonosulfonates de Na.

Friedländer et P. Lucht (Ber. XXVI, p. 3028) constatèrent, lorsqu'ils traitèrent les dérivés sulfonés du naphtalène par de l'amalgame de Na, que les dérivés α sulfonés étaient désulfonés et régénéraient du naphtalène, tandis que les dérivés β sulfonés restaient inaltérés. Désireux de nous rendre compte si ces faits se vérifiaient pour les acides anthracènemonosulfonés, nous avons traité parallèlement de l'α et du β-anthracènemonosulfonate de Na en solution aqueuse, légèrement acide, par de l'amalgame de Na à 5 % pendant plusieurs heures, sans pouvoir

constater de désulfonation, ni dans un cas, ni dans l'autre. En opérant à chaud, il n'y a pas non plus désulfonation. Pourtant la fluorescence en ce cas disparaît et nous supposons qu'il se forme du dihydroanthracènesulfonate de Na. Il se forme en effet du dihydroanthracène lorsqu'on chauffe de l'anthracène avec de l'amalgame de Na en solution alcoolique (Liebermann, Annalen, Suppl. VII).

II. — Sulfonation de l'anthracène en milieu basique et neutre.

La sulfonation a été effectuée au moyen d'anhydrosulfate de pyridinium, en présence d'un excès de pyridine et en milieu de pétrole. Après avoir entrepris des essais dans différents milieux (CS_2, CCl_4, nitrobenzène, pétrole, pyridine) et à différentes températures (50 à 175°), nous nous sommes arrêtés à la sulfonation en milieu de pétrole, qui nous a donné les résultats les plus satisfaisants. Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

25 cc. de pétrole purifié, comme nous l'indiquons ci-après, se trouvant dans un ballon soxhlet de 100 cc. de capacité, sont additionnés de 9 gr. de pyridine purifiée et séchée. En refroidissant avec de la glace, on ajoute goutte à goutte, et en agitant, 6 gr. de chlorhydrine sulfurique (P. F. 158°). On ajoute ensuite, en une fois, 5 gr. d'anthracène pulvérisé et chauffe entre 165 et 175° pendant 4 heures, en agitant énergiquement la masse de réaction. La sulfonation terminée, on verse le liquide dans de l'eau et rend alcalin au moyen de soude caustique. La liqueur prend à ce moment une teinte brun-rouge. On distille la pyridine et le pétrole sur vapeur d'eau, sale les acides sulfoniques formés avec Na Cl et filtre à la trompe. Les sels α et β anthracènesulfoniques restent sur le filtre avec l'anthracène inaltéré. On les reprend par de l'eau bouillante et sépare les deux isomères, soit comme sels sodiques, soit comme sels barytiques. En opérant ainsi, on récupère environ 3 gr. d'anthracène inaltéré. Les rendements en produits sulfonés atteignent

40 % de l'anthracène employé et consistent presqu'exclusivement en α-anthracènemonosulfonate de Na. Traité par du $NaClO_3$ et de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, ce sel α donne une α-chloranthraquinone P. F. 158°, qui, mélangée à de l'α-chloranthraquinone P. F. 162°, n'abaisse pas le point de fusion. Le sel β sodique, transformé en chloranthraquinone donne une β-chloranthraquinone P. F. 195° qui n'abaisse pas le point de fusion de la substance pure P. F. 210°. On n'obtient pas plus de 1 % du dérivé β-sulfoné.

L'anhydrosulfate de pyridinium, préparé en versant de la chlorhydrine dans de la pyridine dissoute dans du sulfure de carbone (cf. Verly, Bulletin 1901, XXV, 46), se sépare sous forme d'une masse blanche très hygroscopique. Le produit fond, selon J. Wagner (Ber. XIX, 1157), à 155°. Lorsqu'on verse directement de la chlorhydrine dans de la pyridine, la réaction donne lieu à un violent dégagement de chaleur accompagné de forts soubresauts et la masse fait prise. Le produit isolé et dissout dans la pyridine donne une réaction neutre au tournesol et au Congo. Notre masse de sulfonation donne également une réaction neutre au tournesol et au congo, soit avant, soit après l'opération.

Analyse : Le produit isolé et identifié comme étant de l'α-anthracènemonosulfonate de Na nous a donné les chiffres suivants :

$C_{14}H_9SO_3Na$	pesé	= 0,585 gr.
Na_2SO_4	trouvé	= 0,180 gr.
Na_2SO_4	trouvé en %	= 30,70 %.
Na_2SO_4	calculé en %	= 30,42 %.

Remarque : Lorsqu'on chasse la pyridine et le pétrole, un peu d'anthracène passe sur vapeurs d'eau et se dépose en paillettes blanches P. F. 213°.

Purification de la pyridine : La pyridine est chauffée au réfrigérant à reflux, avec du permanganate pendant 2 à 3 heures. On distille ensuite le produit, recueille la fraction passant de 110 à 120° sur du KOH solide, afin de la sécher, et distille une seconde fois. Le produit incolore est conservé sur du KOH solide.

Purification du pétrole: On agite fortement le pétrole brut avec quelques cm^3 d'oléum à 20 % SO_3, puis on décante. Après avoir répété cette opération deux ou trois fois, on lave avec NaOH dilué, puis avec de l'eau froide. Le produit limpide et incolore est séché sur du $CaCl_2$ fondu et distillé sur du sodium métallique. On recueille la fraction qui passe entre 155 et 280°.

Une purification plus complète ne nous a pas paru utile. On pourrait encore traiter le pétrole ainsi purifié par HNO_3 (d = 1,52), le laver avec Na OH dilué et de l'eau, puis le traiter par Sn + HCl au réfrigérant à reflux, afin de détruire les produits colorés formés. On décante, filtre, lave avec du NaOH dilué et de l'eau, puis on rectifie comme précédemment.

B.

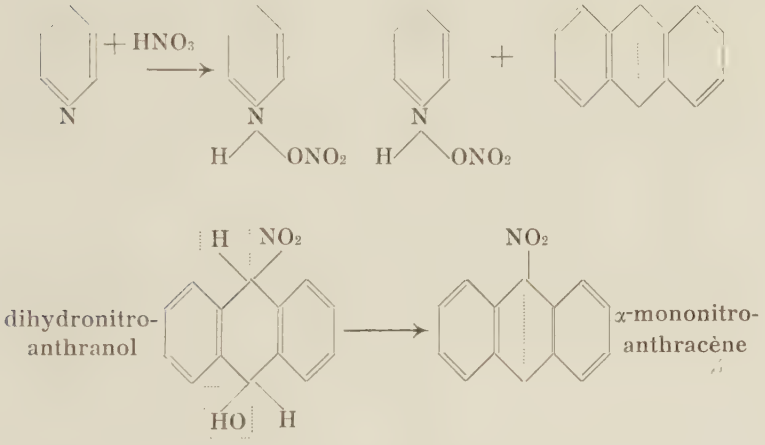
La nitration de l'anthracène en milieu basique et neutre.

PARTIE THÉORIQUE

Ayant réussi à sulfoner l'anthracène au moyen d'anhydrosulfate de pyridinium, nous avons étendu cette réaction à la nitration de l'anthracène, en employant comme moyen nitrant le composé HNO_3 pyridine, que nous nommons nitrate de pyridinium. Nous avons obtenu comme produit principal de la nitration du mesonitroanthracène à côté d'un peu de nitroanthrone, corps qui se forme généralement lorsqu'on traite de l'anthracène par de l'acide nitrique, et de l'anthraquinone. Encore ici le composé pyridinium se dédouble, en cédant son reste acide à l'hydrocarbure non saturé qu'est l'anthracène. Nous avons donc réalisé le pendant de la sulfonation précédemment décrite: la nitration en milieu basique et neutre, avec la différence pourtant que le groupe NO_2 se fixe ici sur l'un des carbones médians, tandis que la sulfonation portait dans le noyau.

Nous avons trouvé nos produits identiques à ceux décrits per Meisenheimer (Ann. 330, p. 130, cf. en outre sur ce sujet: C. 1904 [I], p. 235; DRP. 127399; Perkin Soc. 59, p. 639; Liebermann et Lindenmann, Ber. XIII, p. 1586; Gimbel, Ber. XX, p. 974; Meisenheimer, Ber. XXXIII, p. 3548, et Dimroth, Ber. XXXIV. p. 221).

Lors de l'action du nitrate de pyridinium sur l'anthracène, il se forme, si nous adoptons la conception de Meisenheimer, du dihydronitroanthranol et, par perte de 1 mol. d'eau, celui-ci donne du nitroanthracène.

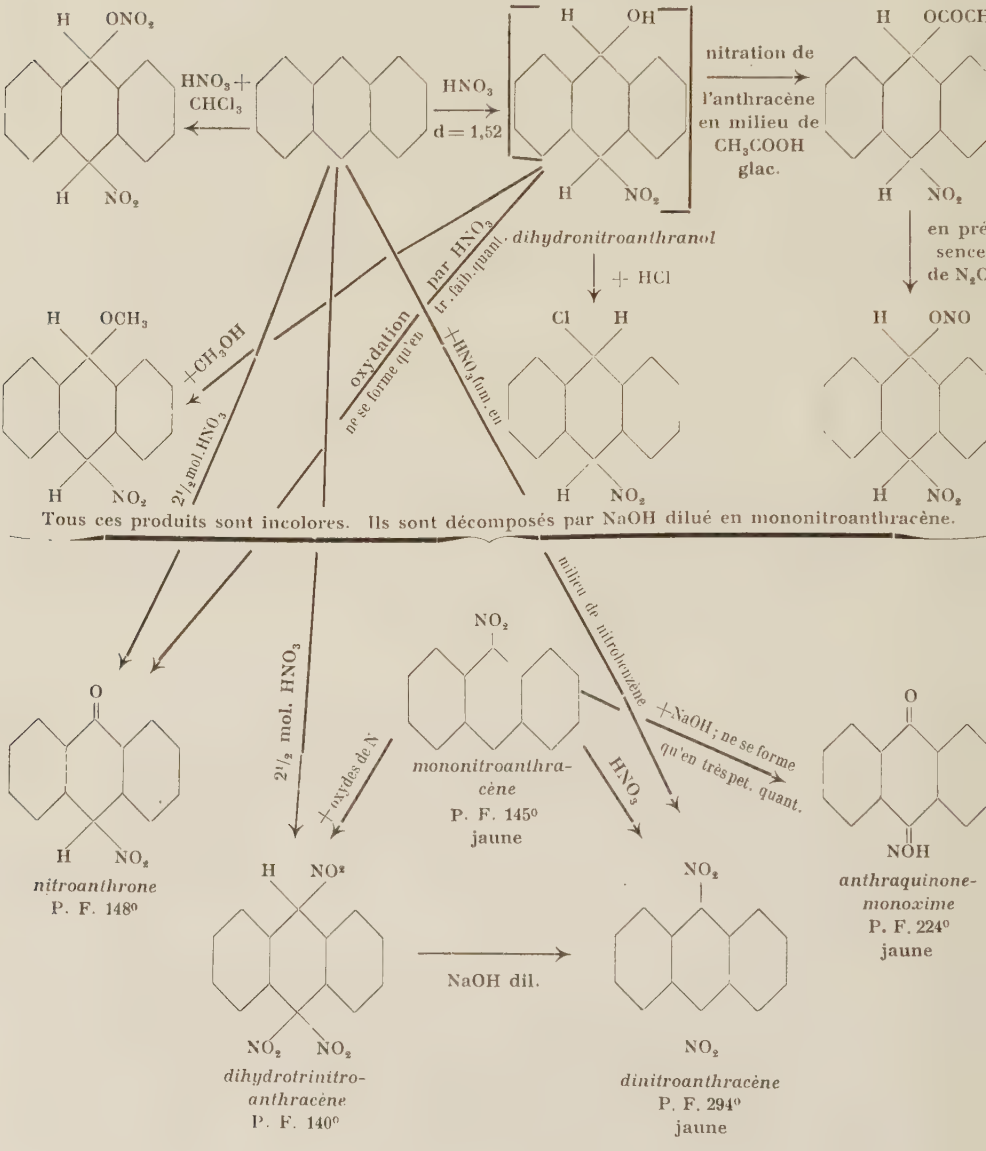


En outre, le dihydronitroanthranol donne naissance, par oxydation, à du nitroanthrone en faibles quantités — et il est probable qu'il se forme de l'anthraquinonemonoxime en trace. Le nitroanthracène traité par de l'alcali en donne en effet, et ici nous chassons la pyridine employée sur vapeur d'eau en milieu alcalin une fois la réaction terminée.

Ajoutons que nous avons employé 1 à 2 molécules d'HNO_3 à 100 % pour $2^1/_2$ à 4 mol. de pyridine et 1 mol. d'anthracène et que la réaction a été constamment neutre au tournesol et au congo. Il est intéressant de remarquer que Perkin, en étudiant l'action de HNO_3 sur l'anthracène suspendu en différents milieux, employe:

« 1 p. d'acide nitrique fumant sur 2 p. de pyridine neutralisée par HNO_3 » (Soc. 59, p. 638). Il obtient du dinitroanthracène.

Tableau des produits de nitration de l'anthracène.



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Après avoir opéré en milieu de tetrachlorure de carbone sans obtenir de résultats, nous avons choisi le nitrobenzène comme milieu de nitration. Nos essais peuvent se résumer dans l'essai-type suivant :

On dissout dans 25 cc de nitrobenzène pur (P. F. 209°), qui se trouvent dans un ballon de 250 cc de capacité, 5 à 9 gr. de pyridine pure (P. F. 116°) (= $2^1/_2$ à 4 mol.). En refroidissant par de la glace, on ajoute peu à peu 2 à 3 gr. (= 1 à 2 mol.) d'acide nitrique concentré fumant (d = 1,52), que l'on a débarrassé au préalable de vapeurs nitreuses par un traitement à l'urée. On ajoute 5 gr. d'anthracène finement pulvérisé (= 1 mol.) et l'on chauffe pendant 4 à 5 heures à 125° (au bain d'huile), en agitant fortement. Lorsque la température atteint 125° (dans le bain d'huile), des vapeurs nitreuses commencent à se dégager. L'opération terminée, on verse la masse de nitration dans 100 cc d'eau, rend alcalin et chasse sur vapeur d'eau la pyridine et le nitrobenzène. La masse de réaction est neutre avant que l'on ne rende alcalin. On filtre à la trompe. Le filtrat alcalin contient du nitroanthrone et est rouge-sang. Le résidu est lavé à l'eau jusqu'à ce que celle-ci passe incolore, et on s'assure qu'il ne cède plus rien à de l'alcali dilué.

A. *Le résidu* : Le résidu sec est épuisé par de l'alcool bouillant. La majeure partie du produit s'y dissout en jaune foncé. On filtre au bouillon et distille une partie du filtrat alcoolique. Le mononitroanthracène cristallise de la liqueur résiduelle en gros cristaux jaunes, P. F. 120 à 125°. En général, on constate une différence de pureté dans les différentes fractions qui cristallisent. Les cristaux qui se déposent par refroidissement dans le filtrat alcoolique de suite après la filtration sont les moins purs. Ils sont bruns-jaunes, P. F. = env. 115°. Les cristaux qui se déposent après que l'on ait distillé la moitié de la liqueur résiduelle sont les plus purs, P. F. 130 à 135°. Ils sont jaunes. Enfin, les cristaux que l'on recueille en poussant plus loin la distillation et en laissant refroidir sont jaunes orangés, P. F. 125°. Le mononitroanthracène

ainsi obtenu est malheureusement souillé par une impureté tenace, si bien qu'il est malaisé de le purifier par cristallisation. Après l'avoir cristallisé dans de l'alcool éthylique et méthylique et dans de l'acide acétique, nous avons pu isoler, en perdant du produit, du mononitroanthracène pur. P. F, 145°. On arrive au but d'une manière pleinement satisfaisante en distillant le corps dans le vide. Il passe autour de 275° sous 17 mm de pression (Hg) et cristallise en petits cristaux jaunes vif, qu'il suffit de cristalliser encore une ou deux fois dans l'alcool pour obtenir le mesonitroanthracène pur, P. F. 145°.

Après avoir épuisé à l'alcool bouillant la masse qui contenait le mononitroanthracène, il reste un résidu brun qui ne contient plus de produits nitrés, mais contient de l'anthraquinone. P. F. env. 270°.

B. *Le filtrat*: Afin d'isoler le nitroanthrone qui se trouve en solution dans le filtrat alcalin, nous avons acidulé avec de l'acide acétique glacial. Il se forme un précipité floconneux orange, assez volumineux d'apparence. On filtre et sèche. Le corps finement pulvérisé est traité, pendant un certain temps, au réfrigérant à reflux avec CS_2. Une bonne partie entre en solution. On fait bouillir cette solution pendant une demi-heure avec du noir animal, filtre à chaud et concentre fortement le sulfure de carbone. Au refroidissement, un corps jaunâtre se dépose qui, après une ou deux cristallisations dans le CS_2 devient blanc. P. F. 140—148°. C'est du nitroanthrone.

Rendements: On obtient 70 % de mononitroanthracène brut, P. F. 125—135° (par rapport à l'anthracène employé). Le nitroanthrone ne se forme qu'à raison de quelques milligrammes.

Analyse: Le mononitroanthracène obtenu donne les chiffres suivants:

	Substance pesée	= 0,2910 gr.
	Volume d'azote	= 16 cm^3
	Pression barométrique	= 747
	Température	= 20°
soit pour $C_{14}H_9NO_2$ % N	calculé	= 6,27 %
	» trouvé	= 6,14 %.

Identification des produits obtenus: Le mononitroanthracène obtenu est en tous points identique à celui que l'on obtient en nitrant selon la méthode indiquée par Meisenheimer. Insoluble dans l'alcali, auquel il cède pourtant à la longue un produit jaune, qui est de l'anthraquinone monoxime. Très facilement soluble dans le benzène, toluène, xylène, nitrobenzène, alcool, acétone, tetrachlorure de carbone, anisol, ligroïne, dans les alcools anyliques, méthyliques et buthyliques, moins soluble dans l'éther et l'éther de pétrole. Il est réduit en mesoanthramine par Sn + H Cl en milieu d'acide acétique. La mesoanthramine est caractérisée par sa couleur jaune, la forte fluorescence verte de ses solutions organiques et son point de fusion: 145 à 150°, après s'être ratatinée à 135°.

Le nitroanthrone obtenu par nous est identique également à celui décrit par Meisenheimer, dont il n'abaisse pas le point de fusion lorsque il est mélangé à lui. Insoluble à froid dans les alcalis, il s'y dissout en rouge à chaud. Si on acidule le filtrat alcalin contenant le nitroanthrone avec un acide minéral, on obtient la modification rouge du corps, qui n'a pas de point de fusion et qui est immédiatement soluble dans l'alcali à froid. Si on extrait à l'éther la liqueur dans laquelle se trouve en suspension le nitroanthrone précipité par H_2SO_4, le nitroanthrone se dissout en jaune dans l'éther.

Action de la lumière sur le mésonitroanthracène.

Au cours de cette étude, nous avons constaté qu'une solution alcoolique étendue de mésonitroanthracène $\left(\frac{\text{molgr.}}{2000} \text{ p. l.}\right)$ qui primitivement est jaune, a la curieuse propriété de prendre, au bout de relativement peu de temps (environ 2 heures), une forte fluorescence verte, lorsqu'on l'expose au soleil. Cette solution insolée dégage une odeur d'acétaldéhyde nettement perceptible. Il y a donc un phénomène d'oxydation et de réduction qui est d'ordre photochimique, puisque la même solution, à l'abri de la lumière, est stable. La fluorescence est due à un composé éminemment oxydable qui, agité avec de l'air,

perd sa fluorescence et donne une solution incolore ou presqu'incolore. Cette solution décolorée reprend sa fluorescence lorsqu'on la réexpose au soleil. Cette réapparition est cependant bien plus rapide et a déjà lieu au bout de quelques minutes. On peut répéter indéfiniment ce jeu d'apparition et de disparition de la fluorescence, du moins tant que la solution reste alcoolique. En solution éthérée, les phénomènes sont semblables.

L'emploi d'une solution de mononitroanthracène plus concentrée $\left(\frac{\text{molgr.}}{800}\text{ p. l.}\right)$ permet d'obtenir une fluorescence plus accentuée et on remarque en outre un dépôt de petites aiguilles d'un composé peu soluble dans l'alcool. Ces aiguilles ont un P. F. de 275° et donnent, avec de l'alcali et de l'hydrosulfite, une coloration rouge-sang: il s'agit donc évidemment d'anthraquinone.

En insolant une solution alcoolique de mésonitroanthracène saturée à chaud, la fluorescence est quelque peu voilée par la coloration brune assez intense que prend la liqueur. On y décèle facilement, au moyen de la réaction de Griess, la présence d'acide azoteux.

Il résulte de ces expériences que, dans les conditions indiquées, le mésonitroanthracène est décomposé et qu'il donne lieu à une oxydation transformant l'alcool éthylique en acétaldéhyde. La décomposition du mésonitroanthracène passe sans doute par un produit de réduction jusqu'à présent indéterminé, qui se transforme lui-même en anthraquinone.

Notre première supposition que le mésonitroanthracène subit une réduction photochimique similaire à celle du nitrobenzène, qui est réduit en solution alcoolique, au bout de quelques mois en aniline (Ciamician et Silber, Ber. XIX, 1886, 2899), n'a pu être vérifiée jusqu'à présent. D'après cette supposition, il se produirait de la mésoanthramine. Celle-ci se dissout effectivement avec une forte fluorescence verte. Elle est également peu stable et s'oxyde en anthraquinone. Pourtant les solutions alcooliques sont incomparablement moins sensibles à l'action de l'air que celles obtenues par insolation du mésonitroanthracène. En outre, comment expliquer la

possibilité de répéter, pour ainsi dire indéfiniment, l'apparition et la disparition de la fluorescence si celle-ci provenait uniquement de la mésoanthramine? (La présence d'acide nitreux peut encore transformer la mésoanthramine en dérivé du dianthryl, voir Kaufler et Suchaneck, Ber. 40, p. 529, K.-H. Meyer et H. Schlösser, Ber. 46, p. 28.) La fluorescence provient certainement de l'action de la lumière sur la solution alcoolique de l'anthraquinone formée. Nous avons pu en effet nous convaincre que l'anthraquinone en solution alcoolique donne naissance, sous l'influence de la lumière du soleil, à un produit de réduction fluorescent qui se réoxyde très facilement en anthraquinone et qui ne correspond ni à l'anthrahydroquinone ni à l'anthranol.

L'alcali aqueux provoque dans cette solution alcoolique fluorescente une coloration verte, alors que l'anthrahydroquinone donnerait une liqueur rouge, l'anthranol une orangée. L'anthranol est à écarter par le fait que sa solution présente une fluorescence bleue.

A cette occasion mentionnons que l'anthrone, en solution alcoolique et insolée, donne également la fluorescence verte instable vis-à-vis de l'oxygène. En la supprimant, on voit apparaître la fluorescence de l'anthranol. Il y a donc, d'une part, oxydation en anthraquinone et réduction photochimique qui nous donne la fluorescence verte et, d'autre part, isomérisation de l'anthrone en anthranol.

Ce produit de réduction se réoxyde très facilement en anthraquinone. Ces considérations expliquent également la différence de rapidité avec laquelle apparaissent la première fluorescence et celle qui suit la première décoloration.

N.-B. — *N'ayant plus eu le temps, par suite de circonstances spéciales, de vérifier la première explication que nous avons donné à cette réaction photochimique, nous avons fait cette vérification et les observations qui s'y rattachent en collaboration avec* M. J. Moritz, *étudiant à l'Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.*

CHAPITRE II

—

Etude de la réduction de l'anthraquinone-β-monosulfonate de Na.

A. — Réduction au moyen d'hydrosulfite de Na.
B. — Réduction au moyen d'amalgame de Na.

---

a) PARTIE THÉORIQUE

Dans le premier chapitre de ce travail, nous avons examiné l'obtention des acides anthracènemonosulfoniques par sulfonation directe de l'anthracène. En nous basant sur les travaux de Liebermann, d'une part, et en nous inspirant, d'autre part, de l'hypothèse émise par MM. Battegay, Wagner et Lipp, nous avons pensé pouvoir réduire l'anthraquinone monosulfonate de Na jusqu'au terme anthracène au moyen de rongalite. Nos essais nous ont démontré que la réduction au moyen de rongalite ne menait pas si loin, et ils nous ont amenés à une étude de la réduction au moyen d'hydrosulfite et des produits qui en résultent: l'anthranol et l'anthrone-β-sulfonate de Na.

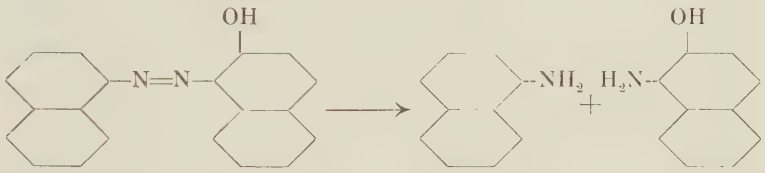
Les enlevages sur colorants azoïques sont réalisés actuellement dans l'impression en majeure partie par les hydrosulfites et sulfoxylates stables (sulfoxylate formaldéhyde, rongalite, etc.). Ces corps scindent en les réduisant les colorants azoïques en leurs constituants incolores

et détruisent ainsi le chromophore - N = N - selon la réaction suivante :

$$(NaHSO_2HCOH + 2H_2O) \longrightarrow NaHSO_2 + CHOH + 2H_2O.$$

$$2NaHSO_2 + 2H_2O + R - N = N - R' = RNH_2 + H_2NR' + 2Na\,HSO_3.$$

Un simple lavage suffit généralement pour éliminer les résidus de la scission et l'on obtient des effets blancs parfaits. Certains colorants pourtant se font remarquer par leur résistance au rongeage, dont, par exemple, le grenat d'α-naphtylamine, que la réduction décompose théoriquement en α-naphtylamine et α-aminonaphtol et sur lequel il est impossible d'obtenir des effets d'enlevage avec les préparations de composition habituelle.



Afin de déclancher l'effet de réduction dans ce cas, on a cherché à incorporer à la couleur de rongeage différents corps susceptibles d'intervenir dans la réaction grâce à la facilité avec laquelle leurs produits de réduction se réoxydent en libérant des atomes d'hydrogène. Parmi ces corps que nous considérons comme catalyseurs (ont été employés l'écarlate d'induline, la nitroalizarine, l'alizarine, l'indigo, l'auramine, la sétopaline de Geigy, etc.), l'anthraquinone préconisée par Ch. Sunder et Slatoustoffski (Bulletin de la Société Industrielle Mulhouse, 1906, p. 365, et 1907, p. 382) donne les meilleurs résultats et est couramment employée depuis. L'anthraquinone agirait ici en se réduisant en anthrahydroquinone instable, qui se réoxyde en anthraquinone au dépens du colorant à ronger (Planowsky, Zeitschrift für Farbenindustrie, 1907, p. 109).

Or, il résulte de la pratique que, seule, une anthraquinone très finement divisée peut agir en catalyseur. Afin de remédier à la division imparfaite de certaines qualités

d'anthraquinone, on peut employer l'un des trois moyens suivants :

1° On dissout l'anthraquinone dans l'acide sulfurique concentré et la reprécipite par l'eau;

2° On réduit en milieu alcalin caustique l'anthraquinone en anthrahydroquinone et on reprécipite l'anthraquinone de cette solution alcaline en oxydant par un courant d'air;

3° On imprime une couleur à ronger contenant de l'anthraquinone commercial et un peu de soude caustique afin de réaliser sur tissus les phénomènes signalés en 2.

MM. Battegay, Wagner et Lipp (Bull. Soc. Ind. Mulhouse, 1921, t. 5, LXXXVII [voir aussi M. Schmid, Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1906, ainsi que MM. Bader et Sunder, loc. cit. 1921, t. 5]) ont pensé supprimer l'inconvénient qu'il y avait à diviser son anthraquinone avant l'emploi, en remplaçant l'anthraquinone par un de ses dérivés solubles dans l'eau, savoir un de ses acides sulfoniques. Les essais effectués avec les α et β-anthraquinonemonosulfonates de Na donnèrent pourtant des résultats négatifs et les auteurs précités en conclurent, soit: 1° que la réduction des dérivés monosulfonés de l'anthraquinone entreprise dans les conditions de l'enlevage (milieu neutre ou faiblement acide) ne mène pas à l'anthrahydroquinonesulfonate de Na, mais à son tautomère cétonique, l'oxanthronesulfonate de Na, qui serait réfractaire à l'autoxydation ; soit: 2° que l'introduction du groupe sulfo dans la molécule de l'anthraquinone, facilite la réduction jusqu'à rendre possible la formation d'anthracènesulfonate de Na, dépourvu de toute action catalytique.

L'examen de cette dernière possibilité a été le point de départ de notre étude.

Au cours d'essais dans lesquels nous avons cherché à réaliser autant que possible les conditions de l'impression, nous avons constaté qu'il ne se formait pas d'anthracène β-monosulfonate de Na lors de la réduction de l'anthraquinone β-monosulfonate de Na par de la rongalite. La réduction dépasse pourtant le terme anthrahydroquinone, et nous avons observé la formation d'une sub-

stance dont nous n'avons pas pu décolorer la solution en oxydant par un courant d'air et qui, chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, donne une coloration rouge vif avec une forte fluorescence rouge-jaune. Pensant qu'il n'était pas impossible qu'il y ait eu ici une action secondaire de l'aldéhyde formique [1]) dégagée au cours de la réaction par la rongalite, nous avons remplacé cette dernière, afin de supprimer éventuellement cette réaction secondaire par de l'hydrosulfite. En opérant la réduction en milieu alcalin, nous avons pu isoler avec de bons rendements un composé que nous avons reconnu être de l'anthranolsulfonate de Na. Ce produit donne à peu près toutes les réactions caractéristiques de l'anthranol, mais est plus stable que le produit non sulfoné. Il se laisse facilement transformer (en partie déjà par cristallisation) en son tautomère cétonique l'anthronesulfonate de Na, que nous avons identifié par analyse et par ses propriétés. En le condensant avec la diméthyl-p-aminobenzaldéhyde, nous avons obtenu la p-diméthylaminobenzalanthrone-β-sulfonée, qui est un colorant direct pour laine, de même que la phénylhydrazone de l'anthraquinone-β-sulfonate de Na que nous avons obtenue en condensant l'anthranol sur le diazo de la p.-nitraniline.

En opérant la réduction en milieu neutre avec de l'hydrosulfite, on n'obtient qu'un mélange de corps dont la majeure partie est constituée d'anthrahydroquinonesulfonate de Na. Des essais de réduction en milieu neutre et dans une atmosphère de CO_2 que nous avions entrepris dans l'espoir de pousser la réduction plus loin, en empêchant la réoxydation continuelle de l'anthrahydroquinone, sont restés sans résultats.

Nous examinons à la fin de cette étude la réduction à l'amalgame de Na, qui est très différente dans le cas du sel α-anthraquinonemonosulfonique et dans le cas du dérivé β et qui est accompagnée d'une désulfonation extrêmement nette pour le premier, très peu marquée pour le second. Cette différence peut permettre de caractériser rapidement les deux isomères.

---

[1]) Nous signalons ici que l'anthraquinone est réduite par de l'aldéhyde formique en milieu alcalin.

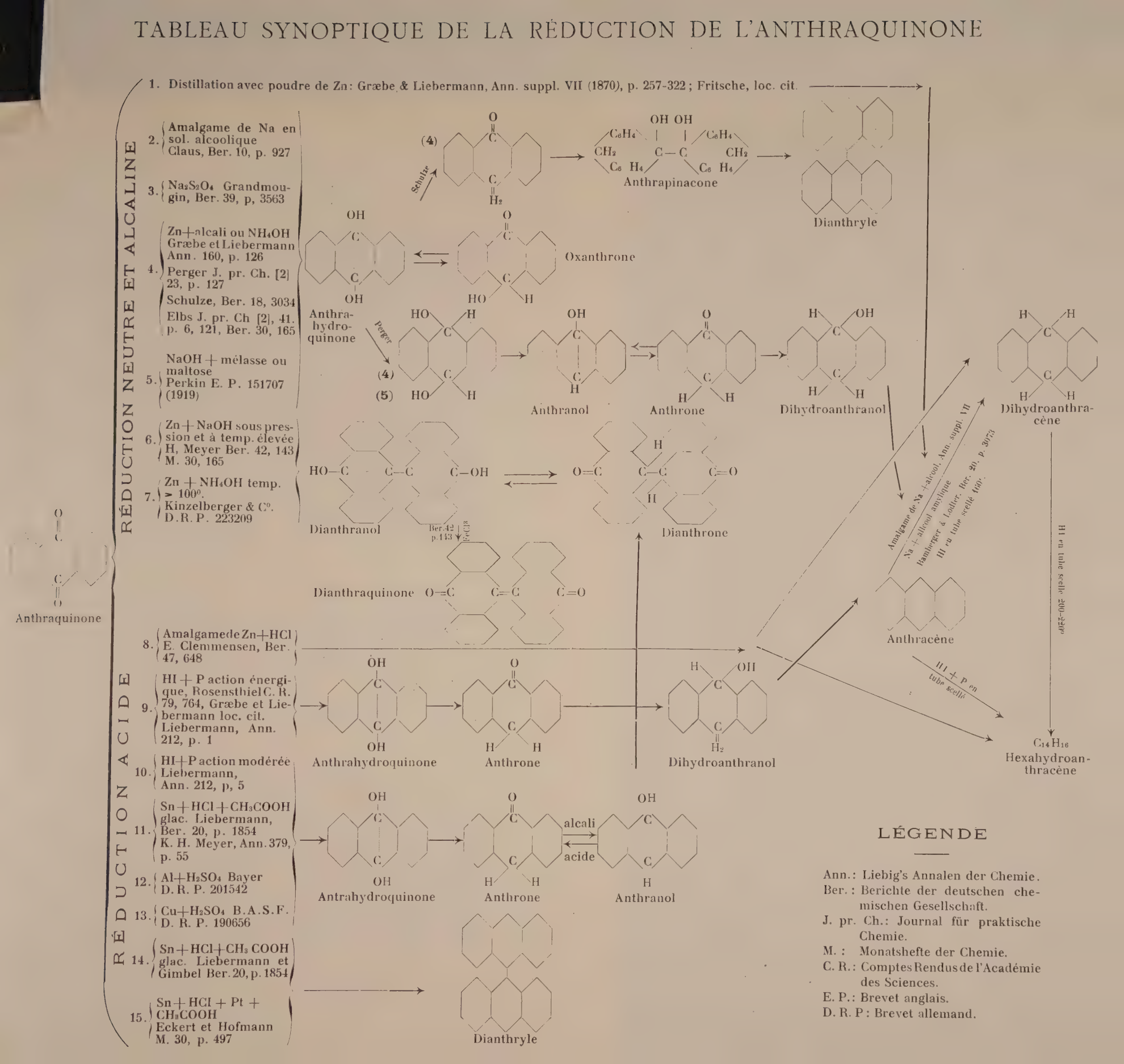
b) PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons examiné, en premier lieu, si la réduction au moyen de rongalite, exécutée dans les conditions de l'impression, mène au terme anthracène. Les conditions réalisées dans l'impression sont généralement les suivantes : Le tissu teint est passé par une solution d'un corps légèrement acide, tel le chlorure d'ammonium, le bisulfate de Na ou le m-nitrobenzènesulfonate de Na (Ludigol), en présence desquels la rongalite agit plus énergiquement (Baumann et Thesmar, Bull. Soc. Ind. Mulhouse, 1905, p. 114). (Ces substances ont également dans l'impression une action protectrice. Elles sont destinées à éviter le fardage et les traits de racle. Tout corps acide décompose en effet les rongeants à la rongalite. Les corps envisagés ici, n'étant que faiblement acides et répartis en très faible quantité sur le tissu, n'ont pratiquement pas d'influence nocive aux endroits où le tissu est surimprimé de quantités un peu notables de rongeants. Mais l'acidité de ces corps est suffisante pour décomposer les traces de rongeant que la racle laisse accidentellement passer et qui viendraient salir les endroits qui ne sont pas à ronger.) Le tissu ainsi préparé est surimprimé avec la couleur de rongeage, qui contient principalement de la rongalite épaissie (british gum ou eau de gomme), du kaolin et de l'anthraquinone finement divisée. Puis il est vaporisé quelques minutes.

Nous avons, par analogie, opéré comme suit :

On dispose, dans la partie inférieure des boules d'un réfrigérant couché horizontalement, un mélange finement broyé et bien homogène d'anthraquinone β-monosulfate de Na et de rongalite en excès, additionné d'un peu de chlorure d'ammonium ou de bisulfate. Le réfrigérant est relié, d'une part, à un réfrigérant descendant, de l'autre, à un générateur de vapeur muni d'un surchauffeur. On fait passer sur la substance un courant de vapeur d'eau. Afin d'éviter la condensation, on fait passer un second courant de vapeur en sens inverse dans l'enveloppe du

TABLEAU SYNOPTIQUE DE LA RÉDUCTION DE L'ANTHRAQUINONE



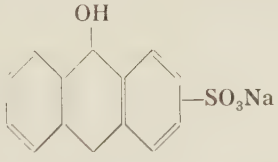
LÉGENDE

Ann.: Liebig's Annalen der Chemie.
Ber.: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
J. pr. Ch.: Journal für praktische Chemie.
M.: Monatshefte der Chemie.
C. R.: Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.
E. P.: Brevet anglais.
D. R. P: Brevet allemand.

réfrigérant et on surchauffe légèrement (110°) la vapeur du vaporisage. Nous avons ainsi vaporisé de 10 minutes à $^3/_4$ d'heure un mélange de 1 molécule d'anthraquinonemonosulfonate de Na et de 10 molécules de rongalite C. La masse se colore tout d'abord en rouge, puis la coloration passe à l'orangé, tandis qu'un dégagement de formaldéhyde est nettement perceptible. Après refroidissement on entraîne avec de l'eau le contenu du réfrigérant dans un ballon et on fait passer un courant d'air à travers la solution, afin d'oxyder en anthraquinonesulfonate de Na l'anthrahydroquinonesulfonate encore présent. La liqueur est ensuite portée au bouillon et filtrée à chaud. Rien ne se dépose au refroidissement, et la liqueur ne présente pas la moindre trace de fluorescence. Il n'y a donc pas d'anthracènemonosulfonate de Na. Par contre, la liqueur reste colorée en jaune et une prise versée dans de l'acide sulfurique concentré donne une forte coloration rouge avec fluorescence rouge-jaune.

Réduction de l'anthraquinone-β-monosulfonate de Na effectuée en milieu alcalin au moyen d'hydrosulfite de Na.

Anthranol-β-monosulfonate de Na.

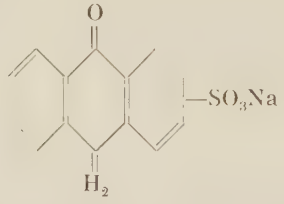


20 grammes d'anthraquinonemonosulfonate de sodium sont dissous dans environ 300 cc. d'eau additionnés de 40 cc. de soude caustique à 32°. On porte la solution à l'ébullition et ajoute, par petites parties se succédant assez rapidement, 60 à 70 grammes d'hydrosulfite de sodium en poudre. La solution prend tout d'abord une forte coloration rouge par formation du sel disodique de l'anthrahydroquinonemonosulfonate de Na. Au bout d'un

certain temps, ce dernier est réduit, jusqu'au terme anthranolsulfonate de Na, qui est stable, et la coloration passe au jaune orangé. On s'assure par des prises qu'une nouvelle addition de $Na_2S_2O_4$ ne pousse pas la décoloration plus loin et qu'une addition de NaOH et de Zn en poudre ne donne plus de coloration rouge. On filtre la liqueur encore chaude à travers un filtre à plis et on laisse reposer 1 à 2 heures. L'anthranolsulfonate de Na cristallise en belles paillettes jaunes brillantes que l'on filtre à la trompe, essore, lave avec un peu d'alcool et d'éther et sèche sur assiette poreuse.

Rendements en produit brut: Environ 18 grammes. (Le produit contient toujours un peu de sulfites.)

Anthrone-*β*-monosulfonate de Na.



En recristallisant plusieurs fois de l'anthranol *β*-sulfonate de Na dans de l'alcool dilué à 60 % (2 parties d'alcool et 1 partie d'eau) en présence d'un peu de HCl concentré, on obtient un corps qui se dépose en paillettes faiblement colorées, blanc jaunâtre et qui ne doit plus décolorer l'eau de Br. — C'est de l'anthrone *β*-sulfonate de Na.

Analyses:

I. — Dosage de S comme Na_2SO_4.

Substance pesée: 0,4480 gr.
Na_2SO_4 obtenu: 0,1060 gr.
Na_2SO_4 trouvé: 23,60 % calculé: 23,90 %

II. — Dosage C et H.

Substance pesée: 0,1222 gr. CO_2 trouvé: 0,2595 gr.
H_2O trouvé: 0,0335 gr.
H trouvé % = 3,08 % trouvé C % = 57,93 %
H calculé % = 3,04 % calculé » = 57,75 %

III. — Détermination du poids moléculaire.

La détermination effectuée par cryoscopie sur une solution aqueuse à 3 % [1]) nous a donné les chiffres suivants:

Eau	t	=	3,41	3,42
Solution	t'	=	3,22	3,23
	$\triangle$ t	=	0,19	0,19

$$\text{P. mol.} = \frac{1850 \cdot 3}{\triangle \text{ t.} 100} = 291 = 291 \text{ au lieu de } 296.$$

Desmotropie anthrone-anthranolsulfonate de sodium.

Les mésooxyanthracènes ainsi que les phénols et en général tous les corps possédant le groupement d'atome $-\overset{\|}{\underset{O}{C}}-\overset{\cdot}{\underset{H}{C}}=$ dans lequel les deux atomes de C sont, soit directement reliés, soit conjugués par des liaisons oléfiniques, peuvent être envisagés sous deux formes tautomères, l'une ayant un atome d'oxygène cétonique, l'autre portant le groupe hydroxyle caractérisant les énols. Ceci est le cas pour l'anthrone et l'anthranol, l'anthrahydroquinone et l'oxanthrone, dont la desmotropie a été étudiée d'une manière détaillée par K. H. Meyer (Ann. 379, p. 37, 1910). Cette desmotropie se retrouve entièrement pour les dérivés sulfonés de l'anthrone et de l'anthranol. On peut admettre que, lorsque ceux-ci se trouvent en solution aqueuse, il s'établit un équilibre entre la forme cétonique et la forme énolique (mélange allélotrope), équilibre qui peut être rompu en faveur de l'une ou de l'autre de ces formes par des agents extérieurs. Ainsi, de l'anthronesulfonate de Na traité par de l'alcali est immédiatement transformé en anthranolsulfonate de Na, et la solution prend une coloration jaune orangée, tandis que l'anthranolsulfonate de Na est à son tour isomérisé par l'action des acides. Il est également isomérisé par certains solvants, notamment à chaud. Cette isomération par les solvants n'est pourtant jamais complète, ce qui est le cas aussi pour les produits non sulfonés. Le passage

[1]) Les chiffres obtenus étant absolument constants et correspondant au poids moléculaire théorique, nous pensons que la dissociation ne gène pas à la concentration employée ici.

d'une forme dans l'autre, qui peut être parfaitement suivi lorsqu'on opère avec l'anthranol et l'anthrone, grâce à la fluorescence du premier, ne peut pas être observé ici de la même manière, l'anthranol sulfoné n'étant plus fluorescent. Ce sont les différences caractéristiques qui se produisent dans les réactions du corps énolique et du corps cétonique, qui nous ont permis d'identifier nettement ces corps, comme anthranol et anthronesulfonate de Na. La forme énolique, en effet, est celle qui a le plus grand pouvoir de réaction.

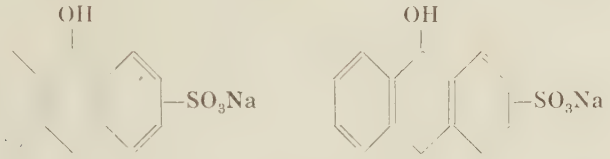
Propriétés de l'anthranolsulfonate de Na.

On l'obtient sous forme de paillettes jaunes ne fondant pas et qui ne sont pas altérées à l'air ou à la chaleur jusqu'à 130°. — Le corps est beaucoup plus stable que l'anthranol et ne s'isomérise pas spontanément, lorsqu'il est isolé. Trés soluble dans l'eau avec une coloration jaune. Cette coloration passe au jaune orange, lorsqu'on ajoute de l'alcali. Soluble dans H_2SO_4 concentré en jaune. La coloration vire au rouge bordeaux, lorsqu'on chauffe. Difficilement soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'alcool dilué, soluble dans l'acide acétique, insoluble dans l'anisol, le tétrachlorure de C. L'anthranol peut être recristallisé de sa solution chaude et concentrée d'alcool à 60 %, mais il y a isomération partielle en anthronesulfonate de Na. Plusieurs cristallisations donnent des cristaux jaunâtres, qui décolorent encore une petite quantité d'eau de Br ou de J dans KJ. — L'isomération est complète lorsqu'on cristallise en présence d'HCl. L'anthranolsulfonate de Na en solution ne présente aucune fluorescence, même à des dilutions jusqu'à $\frac{\text{mol.}}{10000}$.

Constitution de l'anthranolsulfonate de Na.

L'anthranolsulfonate de Na peut, ainsi que de nombreux dérivés anthracéniques et l'anthracène lui-même, être envisagé, soit comme un composé orthoquinonique, soit comme un composé possédant une liaison pontale entre les deux carbones médians. Pour le produit non sulfoné les deux cas seraient possibles, si l'on se range

de l'avis de certains auteurs, qui voient dans le passage d'une forme dans l'autre la cause directe de la fluorescence. L'anthranolsulfonate de Na n'étant pas fluorescent, nous avons essayé d'établir à laquelle des deux formules il correspond. Lorsqu'on considère en effet la formule à liaison pontale, on constate que le C en 9 est lié directement à un groupe hydroxyle, à un groupe $= C_6H_4$, à un noyau benzénique substitué (sulfoné) et à un groupe méthylénique. Nous avons donc ici un C asymétrique qui doit conférer à la molécule la propriété de dévier le plan de polarisation, ce qui n'est pas le cas si l'on admet la formule O-quinonique.



Les mesures faites par nous ne nous ont pas permis de constater une activité optique. Nous ne concluons pourtant pas à la réalité de la formule O-quinonique, vu que les résultats négatifs pourraient également être dus ici à un composé racémique.

Propriétés de l'anthronesulfonate de Na.

Cristallise en paillettes blanches jaunâtres. Ne fond pas et n'est pas altéré à la chaleur jusqu'à 130°. Moins soluble que l'anthranol-sulfonate de Na dans l'eau. L'alcali l'isomérise immédiatement en anthranolsulfonate de Na et la solution prend la coloration jaune orangée, caractéristique pour ce dernier en solution alcaline. L'anthronesulfonate se dissout en jaune pâle dans H_2SO_4 concentré et la coloration passe au rouge bordeaux, quand on chauffe légèrement, disparaît lorsqu'on chauffe plus et lorsqu'on verse dans de l'eau.

Propriétés tinctoriales de l'anthranol et anthronesulfonate de Na.

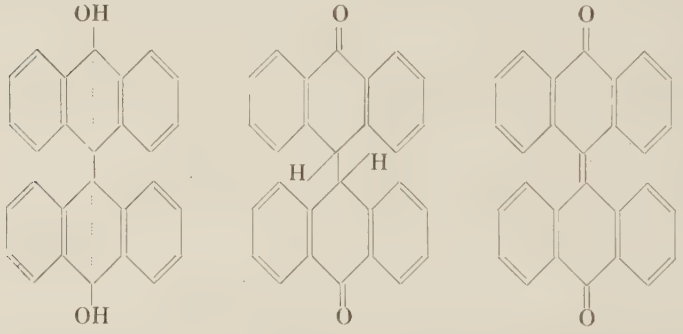
L'anthranolsulfonate de Na teint directement la laine en jaune verdâtre. L'anthronesulfonate de Na teint également la laine directement en une teinte plus pâle. Aucun

de ces deux composés n'est un colorant à mordant. La nuance n'est pas influencée lorsqu'on teint sur laine mordancée en Fe, Al, Cr. Ces résultats sont en complet accord avec la théorie de Liebermann et Kostanecki et avec la théorie de Werner, qui dit que, seuls sont des colorants à mordants les substances capables de former avec le mordant des composés métalliques complexes internes (cf. Richard Möhlau, Ber. 52, p. 1730).

Réactions comparées de l'anthrone et de l'anthranolsulfonate de Na.

1° Réaction avec Br et I.

L'anthranolsulfonate de Na peut être facilement distingué de son tautomère cétonique, par le fait, que seul il réagit instantanément avec Br et I. L'eau de Br ou I dans KI sont décolorés instantanément par l'anthranol (Annalen 379, p. 58) qui est oxydé en dianthrone. Celui-ci, traité par de la potasse alcoolique, donne du dianthranol, que le Br et d'autres oxydants, tel $FeCl_3$, oxydent en dianthraquinone. La réaction donne lieu à une coloration verte intense et fugitive. Par analogie avec les faits constatés pour l'anthranol, nous avons essayé d'isoler, sans y parvenir du reste, le dianthronesulfonate de Na



Dianthranol — Dianthrone (a été nommé aussi dihydroanthrone) — Dianthraquinone (a été nommé aussi : bianthrone et dianthrone)

(voir Ber. 43, 1910, Scholl et Mansfeld : Nomenclature des anthrones).

A cet effet, nous avons traité une solution d'anthranolsulfonate de Na par de l'eau de Br jusqu'à ce que la décoloration persiste. Les solutions ne laissant rien déposer lorsqu'on les concentre, nous avons évaporé à sec et recristallisé le produit obtenu dans de l'alcool dilué. Nous obtenons un corps qui donne une cuve rouge intense avec de l'hydrosulfite et de l'alcali, qui ne décolore plus l'eau de Br ni le I et ne donne plus de réaction avec la nitrosodiméthylaniline, ni à froid en milieu neutre (anthranol), ni à chaud ou à froid en milieu alcalin (anthrone). Une mesure cryoscopique effectuée sur une solution acétique 0,5 % nous a indiqué un poids mol. de 309 et l'analyse spectrographique nous a donné la courbe d'absorption du *β*-anthraquinonemonosulfonate de Na. C'est donc ce dernier que l'on obtient ici.

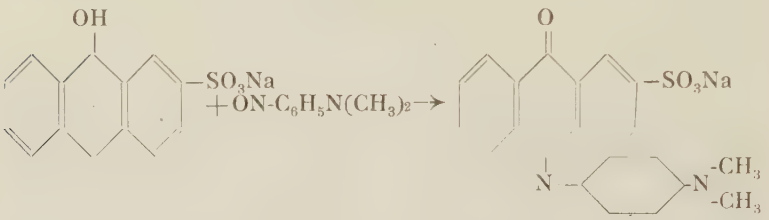
2° Réaction avec NO_2.

De l'anthranolsulfonate de Na en solution aqueuse froide est additionné d'une solution à 20 % de $NaNO_2$. Avec une pipette on amène au fond du tube à essai une goutte d'H_2SO_4 concentré. Une coloration fugitive verte-bleue paraît aussitôt, puis la solution se décolore. L'anthronesulfonate de Na ne donne pas cette réaction. Il faut vraisemblablement attribuer cette coloration à la formation de dianthronesulfonate de Na. Lorsqu'on traite en effet une solution benzénique d'anthranol par du nitrite d'amyle à température ordinaire, on obtient une réaction semblable, qui aboutit à la formation du dianthrone (Ann. 379, p. 58). Nous n'avons pas isolé de dianthronesulfonate de Na. En traitant par NO_2 gazeuse une solution d'anthranolsulfonate de Na, puis en évaporant à sec, nous n'avons obtenu que de l'anthraquinonesulfonate de Na, que nous avons identifié par la réaction à l'alcali-hydrosulfite et par la mesure de son poids moléculaire (cryoscopie).

3° Copulation avec la nitrosodiméthylaniline.

1 gr. d'anthranolsulfonate de Na et 0,7 gr. de nitrosodiméthylaniline sont dissous dans de l'eau. Il se forme à froid une coloration brune, qui passe au brun-rouge,

puis au violet. En salant le produit, après avoir filtré, on obtient une masse pâteuse, qui durcit en séchant. On la pulvérise, extrait à l'alcool et évapore l'alcool. Le corps obtenu est violet foncé. Très facilement soluble dans l'alcool et le nitrobenzène, soluble dans la pyridine, insoluble dans l'éther et le CCl_4, très difficilement soluble dans l'anisol, la ligroïne et le benzène. Les acides le décomposent en donnant, d'une part, de l'anthraquinonemonosulfonate de Na et, de l'autre, de la diméthyl p.-phénylène diamine, décelable par la réaction du bleu de méthylène ($FeCl_3 + H_2S$ en solution acide). Il s'agit donc de la p.-diméthylaminoanil de l'anthraquinone sulfonée.



(Cf. Kauffler et Suchaneck, Ber. 40, p. 525.)

Ce corps teint mal la laine en gris violacé. Nous ne sommes pas arrivés à l'obtenir cristallisé.

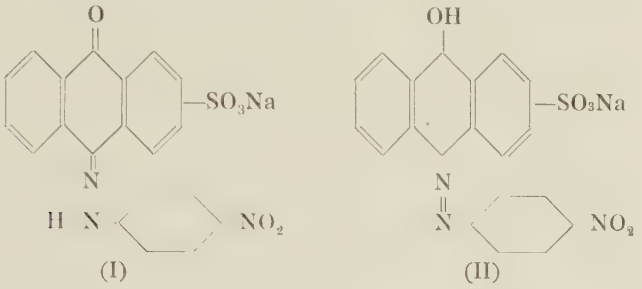
L'anthronesulfonate de Na ne donne pas cette réaction avec la nitrosodiméthylaniline à froid en milieu neutre. A la longue, en chauffant, la coloration violette se produit également. Elle se produit déjà à froid, si l'on opère en présence d'acétate de Na.

4° Condensation avec la p.-nitraniline diazotée.

L'anthranolsulfonate de Na seul copule en milieu neutre avec les diazos. L'anthronesulfonate ne copule qu'en présence d'acétate de Na, comme cela est le cas pour le corps non sulfoné (Ann. 379).

La copulation peut être effectuée soit avec le diazohydrate de la p. nitraniline, soit directement avec la solution du diazonium.

Monophénylhydrazone-anthraquinone-β-monosulfonate de Na (I)
ou *p.-nitroazobenzèneanthranolsulfonate de Na* (II).



(I) (II)

a) La solution du chlorhydrate du diazonium de la p.-nitraniline est versée dans une solution de Na OH 18 % chauffée à 50—60 degrés (pour 20 gr. p.-nitraniline environ 600 gr. Na OH). Le diazotate précipite en paillettes jaunes que l'on filtre à la trompe. Le diazotate mis en solution aqueuse est additionné de CH_3COOH. Le précipité blanc-jaune de diazohydrate est essoré et étalé sur assiette poreuse.

0,6 gr. d'anthranolsulfonate de Na en solution dans 20 cc. d'eau sont additionnés à 25° de 0,4 gr. de diazohydrate en solution dans 20 cc. d'alcool. Au bout de quelque temps, la solution dépose de beaux flocons orange-rouge. On sale avec une solution concentrée de NaCl, afin d'achever la précipitation. On filtre et sèche.

b) 1,44 gr. de p. nitraniline diazotés avec 0,7 gr. $NaNO_2$ et 3 cc. H.Cl sont versés dans une solution de 1 gr. d'anthranolsulfonate de Na, additionnés d'un peu de NaOH. La copulation a lieu immédiatement et on obtient une solution bleu-vert foncé, que l'on acidule avec de l'acide acétique. On sale et filtre à la trompe le produit brun-rouge qui s'est déposé. On cristallise dans l'alcool et on obtient de minuscules aiguilles oranges.

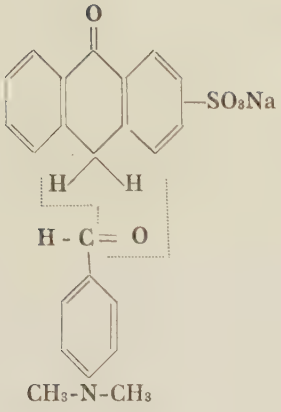
Analyse: Substance pesée : 0,2608
cm³ N trouvés : 22,3
Temp. = + 18° barom. 729 mm = N % trouvé = 9,41 %
N % calculé = 9,44 %

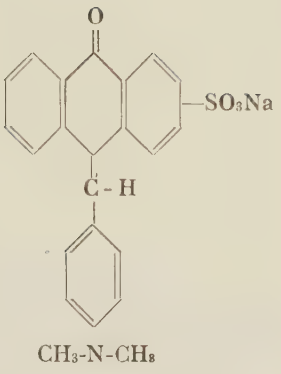
Propriétés : Petites aiguilles rouges orangées. Cristallise dans l'alcool dilué (1 : 1). Assez soluble dans l'eau. Se dissout dans la pyridine, en donnant tout d'abord une coloration verte. Peu soluble dans la ligroïne et l'éther, le toluène et l'anisol, insoluble dans le xylène. Na OH et KOH font virer au bleu-vert intense la coloration orangée des solutions. Kauffler et Suchanek admettent (Ber. 40, p. 524) pour le produit non sulfoné la formule phénylhydraziniqne. Cette idée est appuyée également dans notre cas, par le fait que le composé se scinde nettement en phenylhydrazine p. nitrée et en anthraquinonesulfonate de soude. En présence d'alcali, le produit subit vraisemblablement une transposition de la forme phénylhyrazinique dans la forme azoïque par migration de l'atome d'hydrogène sur l'oxygène de l'anthrone et par changement des doubles liaisons (cf. Mc. Pherson, Ber. 28, p. 2414, et Ber. 40 II, p. 1432, Willstätter et Veraguth).

La phénylhydrazine anthranolsulfonate de Na teint directement la laine en un orange éclatant. Le colorant égalise parfaitement. Lorsqu'on fait bouillir le colorant au réfrigérant à reflux en solution alcoolique ou aqueuse pendant 12 à 15 heures avec H_2SO_4 concentré, il y a scission en anthraquinonesulfonate de Na et en p. nitrophénylhydrazine. En diazotant celle-ci ($HCl + NaNO_2$) et en copulant avec une solution légèrement alcaline de sel R, il se forme une superbe coloration rouge.

5° Condensation de l'anthronesulfonate de Na avec la p. diméthylaminobenzaldéhyde.

Nous étions désireux de mettre en évidence le groupe CH_2 de l'anthronesulfonate de Na, afin de démontrer encore une fois que ce corps correspond bien à la formule cétonique, que nous lui attribuions. Nous l'avons, à cet effet, condensé sur la p.-diméthylaminobenzaldéhyde et nous avons obtenu la *p.-diméthylaminobenzalanthrone sulfonée.*

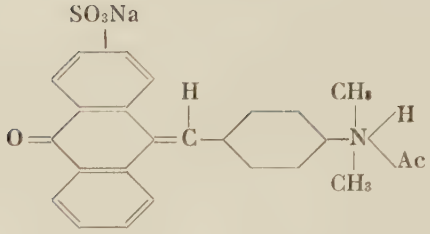




Nous l'avons préparé d'après la méthode générale de Haller et Padova (Comptes rendus de l'Ac. 1905 (2) 141, p. 895). 2 gr. d'anthronesulfonate de Na sont chauffés pendant deux heures au bain-marie avec 1 gr. de p.-diméthylaminobenzaldéhyde, 7 cc. de pyridine et 6 gouttes de pipéridine. On verse le produit de condensation dans un peu d'eau et chasse sur vapeur d'eau la pyridine et la pipéridine (la diméthylaminobenzaldéhyde inaltérée passe en partie). La liqueur est rouge foncé. Par refroidissement, il se dépose de la p.-diméthylaminobenzaldéhyde inaltérée (env. 0,2 gr.). On filtre et évapore le filtrat rouge.

La masse rouge obtenue est extraite à l'éther, afin d'éliminer la p.-diméthylaminobenzaldéhyde qu'elle contient encore, puis on reprend par de l'alcool à chaud et filtre. Une partie du produit de condensation se dépose dans le filtrat. En concentrant les eaux mères, on en récupère encore.

Propriétés: Bien soluble en rouge dans l'eau et l'alcool, se dissout en orangé dans la pyridine. Peu soluble à froid dans l'acide acétique. Insoluble dans le xylène, l'éther, la ligroïne, l'anisol. L'acide acétique et les acides minéraux en général décolorent les solutions du produit. La coloration reparaît avec NH_4OH. Il y a donc vraisemblablement formation de chlorhydrate et d'acétate incolores.



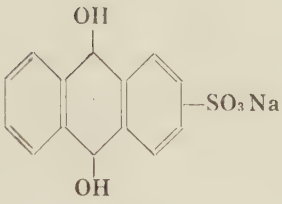
L'eau oxygénée en solution légèrement alcaline scinde le corps en ses constituants. La p.-diméthylaminobenzalanthrone teint directement la laine en brun rouge. Nous ne sommes pas arrivés à purifier ce corps par cristallisation. Le salage des solutions aqueuses ne donne que des produits visqueux.

En chauffant pendant 4 heures au réfrigérant à reflux de l'anthronesulfonate de Na (2 parties) avec 1 partie de p.-diméthylaminobenzaldéhyde dans environ 15 parties d'acide acétique glacial en présence d'un peu de $ZnCl_2$, nous n'avons obtenu qu'une pâte visqueuse rouge foncé.

Réduction de l'anthraquinone-β-monosulfonate de Na au moyen d'hydrosulfite de Na en milieu neutre.

10 gr. d'anthraquinone-β-monosulfonate de Na sont mis en solution dans 150 cm.³ d'eau, puis portés à l'ébullition. On ajoute rapidement et par petites portions 40 gr. d'hydrosulfite de sodium en poudre. La liqueur prend une coloration brune, puis verte foncée et, lorsqu'on laisse refroidir, il se dépose des flocons verts foncés. On les filtre rapidement à la trompe et les sèche dans une atmosphère de CO_2. Le produit sec est bronzé. Recristallisé rapidement dans de l'alcool dilué (1 : 1), il se présente sous forme de petites aiguilles bronzées brunes, que l'on sèche dans un courant de CO_2.

Propriétés: Le produit obtenu ici possède les propriétés d'une anthrahydroquinone. Il serait donc de l'anthrahydroquinone-β-monosulfonate de Na.



Quoique plus stable que l'anthrahydroquinone non sulfonée, il s'oxyde, encore très facilement en anthraquinone-β-monosulfonate de Na. Même le produit cristallin (aiguilles brunes) desséché dans un courant de CO_2, qui est plus stable que le produit floconneux vert et que le produit humide, s'oxyde au bout d'un certain temps, quand on l'expose à l'air. Il se dissout dans l'eau en vert avec une forte fluorescence verte et donne immédiatement à froid avec de l'alcali une forte coloration rouge. Cette solution rouge oxydée par un courant d'air vire au jaune et il se forme un trouble dû à l'anthraquinone β-monosulfonate de Na formé qui, étant moins soluble, se dépose en partie. La coloration jaune de la solution provient de la présence d'un peu d'anthranolsulfonate de soude, que nous avons décelé par la réaction au p.-nitrobenzène-diazohydrate. La liqueur prend avec ce réactif une teinte orangée en milieu acide et bleue-verte en milieu alcalin. La solution de l'anthrahydroquinonemonosulfonate dans l'alcool est également jaune avec fluorescence verte. La fluorescence disparaît à chaud et reparaît à froid. Le Br et I oxydent le produit en anthraquinone β-sulfonate. La coloration verte du produit floconneux précipité est dû vraisemblablement à l'anthrahydroquinonesulfonate possédant les deux groupes -OH non salifiés. Nous expliquons, du reste, également la constatation de Claus (Ber. 10, p. 927), qui obtient une coloration verte lorsqu'il réduit de l'anthraquinone par de l'amalgame de Na en solution d'alcool absolu par la formation d'anthrahydroquinone non salifiée et amorphe. Avec la moindre trace d'eau, il se forme de la soude caustique et le sel disodique rouge de l'anthrahydroquinone.

Afin d'obtenir l'anthrahydroquinonemonosulfonate de Na sous forme stable et analysable, nous avons essayé

de préparer les dérivés acétylés et benzoylés sans aboutir à des résultats satisfaisants. L'anthrahydroquinonesulfonée obtenue par nous contenant de l'anthranolsulfonate de Na, nous avons cherché également à acétyler et benzoyler ce dernier sans mieux réussir à isoler un produit pur, les produits acétylés et benzoylés ayant des solubilités très voisines de l'anthranolsulfonate inaltéré.

La réduction en milieu neutre est donc moins énergique que la réduction en milieu alcalin. Elle présente, en outre, le désavantage d'être moins nette, en vertu d'une décomposition prématurée de l'hydrosulfite. On pourrait à la rigueur rapprocher ce fait de la constatation faite par MM. Baumann et Thesmar (Bulletin de la Soc. Ind. de Mulhouse, 1905, p, 114) que l'hydrosulfite en poudre est stabilisé dans une certaine mesure par l'addition d'alcali en excès, ce qui permit à ces auteurs d'employer temporairement l'hydrosulfite alcalin comme rongeant.

Réduction de l'α et β-anthraquinonemonosulfonate de Na au moyen d'amalgame de sodium.

L'amalgame a été employé par différents auteurs comme moyen de réduction dans la série anthraquinonique. Græbe et Liebermann se servent d'amalgame de sodium en solution alcoolique pour réduire l'anthracène en dihydroanthracène (Ann. Suppl. VII). Claus réduit l'anthraquinone en anthrahydroquinone par le même moyen (Ber. X, p. 927), et E. Clemmensen emploie de l'amalgame de Zn, il est vrai, en présence d'acide chlorhydrique pour réduire directement de l'anthraquinone en hexa et dihydroanthracène (Ber. 47, p. 684). Liebermann et Bischoff appliquent enfin cette méthode à la réduction de l'anthraquinone β-monosulfonate de Na et disent, sans donner aucun détail, qu'ils ont réduit ce corps en anthracène-β-monosulfonate de Na de cette façon (Ber. XIII, p. 47).

Nous étions désireux de nous rendre compte de la marche de cette réduction tant pour le dérivé α que pour le dérivé β, d'autant plus que la réaction pouvait donner lieu, en vertu d'autres considérations,

à une désulfonation. Friedlænder et P. Lucht (Ueber die Festigkeitsverhältnisse einiger sulphonaphtalinderivate, Ber. 26, p. 3028) constatèrent, en effet, que certains acides sulfonés de la série du naphtalène traités en solution aqueuse diluée et à froid par de l'amalgame de sodium perdaient leur groupe SO_3H, en régénérant du naphtalène et en dégageant du SO_2. Une étude suivie du phénomène les amena à la conclusion que seuls les acides α sulfonés pouvaient être facilement désulfonés, tandis que les acides β restaient inaltérés ou n'étaient désulfonés qu'en quantités minimes au bout d'un certain temps et lorsqu'on opérait à chaud. Cette réaction leur permit, grâce à la différence que présentent les acides α et β vis-à-vis de la désulfonation, d'identifier la position occupée par un groupe SO_3H dans la molécule du naphtalène. Ils déduisirent en outre de leurs essais que la solidité avec laquelle une molécule fixe ses substituants sulfonés peut être estimée d'après la facilité plus ou moins grande avec laquelle ces substituants sont éliminés, tout en tenant compte de l'influence que peuvent exercer, dans un dérivé polysubstitué, les substituants les uns sur les autres.

Vu l'analogie de la mobilité du groupe SO_3H en position α de l'anthraquinone avec la mobilité du même groupe dans la série du naphtalène, nous avons examiné comparativement les α et β-anthraquinonemonosulfonates de soude de la manière suivante : Nous avons fait réagir à froid, pendant environ 3 heures, 2 gr. d'anthraquinone α et 2 gr. d'anthraquinone-β-monosulfonate de Na, mis en solution légèrement acide (l'action de l'amalgame est plus énergique en solution faiblement acide) et de l'amalgame de Na à 5 %. Nous nous sommes assurés que les produits sulfonés employés ne contenaient pas trace d'anthraquinone.

1° La solution contenant le dérivé α est restée tout d'abord légèrement colorée en jaune, tandis que de l'anthraquinone en quantité notable venait s'amasser, pour ainsi dire instantanément, à la surface. Au bout d'un certain temps, l'acidité de la solution ayant disparue, celle-ci se colore en rouge. Nous reviendrons sur cette

coloration. Après avoir décanté du mercure, filtré la solution et lavé plusieurs fois le résidu à l'eau bouillante, nous avons récupéré 0,8 gr. d'anthraquinone, P. F. 275°. Quant au filtrat rouge, nous l'avons traité par un courant d'air afin de le décolorer et nous avons récupéré dans la liqueur décolorée de l'anthraquinone-α-monosulfonate inaltéré. La coloration rouge constatée après disparition de l'acidité est due à de l'anthrahydroquinone, qui est oxydée par un courant d'air (décoloration). Pourtant nous avons constaté que l'anthraquinone-α-sulfonate de Na n'était pas réduit en anthrahydroquinone sulfoné par de l'amalgame de Na, ni en milieu acide, ni en milieu alcalin, pas plus du reste que l'anthraquinone. (Tandis qu'en solution alcoolique, il se forme de l'anthrahydroquinone.) Nous expliquons la formation d'anthrahydroquinone dans ce cas par le fait que le SO_2 dégagé formerait au sein du liquide de l'hydrosulfite de Na qui, lui, effectuerait la réduction en anthrahydroquinone.

La formation d'anthrahydroquinone peut, en outre, être attribuée ici au bisulfite qui ne doit pas manquer de se former au cours de la réaction. Nous avons constaté, en effet, que de l'anthraquinone en suspension dans de l'eau ou de l'anthraquinonesulfonée en solution aqueuse donnent, lorsque traitées avec du bisulfite et après addition d'alcali, une coloration rouge. L'étude de cette réaction sera poursuivie.

2° La solution contenant le dérivé β se colore immédiatement en brun rougeâtre et ce n'est qu'à la longue que l'on voit se former un précipité. Celui-ci est filtré après décantation du mercure, et on l'extrait à l'eau bouillante. Les eaux mères débarrassées du précipité contiennent encore de l'anthraquinone-β-monosulfonate inaltéré. Le résidu est de l'anthraquinone P. F. 279°. On en récupère 0,12 gr. En outre, les eaux de lavage laissent déposer au refroidissement des paillettes brillantes d'anthracène β-monosulfonate de soude, reconnaissables déjà à la fluorescence violette de leurs solutions.

La réaction est donc nettement différente pour les deux isomères. Nous avons traité la même quantité de

dérivé α et β pendant le même temps, par la même quantité d'amalgame de Na à froid, et nous avons constaté une désulfonation très importante (62 % du produit employé) du dérivé α et relativement minime (9 %) du dérivé β.

Quant à la réduction, elle ne s'est manifestée nettement que dans le cas du dérivé β. Lorsqu'on opère à chaud, on augmente notablement, dans ce cas, les rendements en anthracène β-sulfonate de Na, tandis que la presque totalité du dérivé α est désulfonée. Nous avons réalisé là une désulfonation radicale du dérivé α, qu'il est très difficile de désulfoner par d'autres moyens. Des essais entrepris à l'Ecole de Chimie de Mulhouse ont démontré que les conditions de désulfonation les plus favorables étaient réalisées pour l'acide sulfurique par un acide de 80 %. On arrive, en ce cas, à désulfoner les 7,5 % du produit employé (résultats inédits).

Etude de l'absorption dans l'ûltraviolet de quelques produits de réduction de l'anthraquinone-monosulfonate de Na [1]).

Afin de bien marquer les différentes étapes de la réduction de l'antraquinonemonosulfonate de Na, telle que nous l'avons observée, nous avons entrepris l'étude spectrophotométrique comparative de l'anthraquinone-, l'anthranol-, l'anthrone- et l'anthracènemonosulfonate de Na. Les différences de constitutions qui caractérisent ces corps se marquent, d'après une règle générale de la spectrographie, par une absorption différente de la lumière. Nous obtenons donc, pour chacun des corps envisagés, une courbe d'absorption caractéristique, et les différences que présentent ces courbes les unes par rapport aux

[1]) Je tiens à remercier ici M. Bauderet, professeur de chimie physique à l'Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse, pour l'aide bienveillante qu'il m'a apportée lors de l'exécution des photographies de spectres.

autres nous permettent de conclure quant au caractère de ces différents corps.

Mode opératoire : Afin d'obtenir des résultats comparables entre eux, nous avons employé la méthode de Hartley, qui permet de représenter graphiquement les spectres d'absorption. Le poids moléculaire de la substance à examiner, exprimé en milligrammes est dissous dans une quantité donnée d'un solvant approprié. On interpose entre la source de lumière et le spectrographe la solution ainsi obtenue et fait diminuer graduellement l'épaisseur de la couche que traverse le rayon lumineux. Le spectre d'absorption correspondant à chaque épaisseur de couche est photographié sur une plaque placée dans un châssis mobile, de façon à ce que les différentes photographies se trouvent situées l'une au-dessous de l'autre sur cette plaque. En comparant les spectres d'absorption avec un spectre entier, on fixe en longueurs d'ondes les limites de la bande ou des bandes d'absorption pour chaque épaisseur de couche. En reportant sur un système de coordonnées ces longueurs d'ondes limites en abscisse et les épaisseurs de couche en ordonnées, on obtient la courbe d'absorption.

L'appareil employé par nous est un spectrographe de Fuess, que l'on met au point en faisant varier l'ouverture de la fente de l'objectif, la position du collimateur, la grandeur du diaphragme et l'inclinaison de la plaque photographique autour d'un axe vertical. On prend une première série de photographies afin de se rendre compte dans quelle région du spectre se manifeste l'absorption pour le corps étudié. Puis on règle l'appareil de façon à obtenir la plus grande netteté aux limites de la région absorbée. On ne peut pas, en effet, obtenir une netteté absolue pour tout le spectre à la fois.

On prépare ensuite des solutions de concentrations variables $\left(\frac{\text{molgr.}}{1000}, \frac{\text{molgr.}}{5000}, \frac{\text{molgr.}}{20000}, \text{etc.}\right)$ et fait une nouvelle série de photographies afin de trouver à quelle concentration correspond l'absorption la plus caractéristique.

La position que nous avons adoptée est: diaphragme 20, collimateur 100, inclinaison 10. Nous avons fait varier les épaisseurs de couche de 5 mm en 5 mm depuis 70 mm jusqu'à 1 mm. Le temps d'exposition variait de 45″ à 15″, selon la solution envisagée et l'intensité de la lumière.

Le moyen le plus simple de calibrer les plaques, celles-ci une fois prêtes, est de leur superposer un calibre transparent qui permet d'effectuer directement la lecture des longueurs d'ondes absorbées. Pour établir ce calibre, nous avons comparé une bonne photographie du spectre du Fe à une photographie de ce spectre, graduée en longueurs d'ondes (Atlas de Fabry et Buisson). Nous avons repéré à l'aide d'une forte loupe les raies correspondant à des longueurs d'ondes à des distances de 10 $\mu\mu$ en 10 $\mu\mu$, puis nous avons tracé ces raies sur une plaque de verre, en marquant comme raie de repère la raie correspondante à une longueur d'onde de 310 $\mu\mu$, qui est spécialement apparente dans le spectre de Fe. A chaque inclinaison de la plaque photographique correspond un calibre différent, les raies spectrales subissant un déplacement du fait d'une variation d'inclinaison.

Il est à remarquer que l'analyse spectrographique, qui fournit des résultats largement suffisants pour les buts que nous poursuivons, n'atteint pas néanmoins l'exactitude des mesures physiques, de petites variations dans l'intensité de la lumière, le développement de la plaque, etc., pouvant contribuer à déplacer légèrement les limites de l'absorption.

Nous donnons ci-contre les courbes de l'anthrone- et de l'anthranol-sulfonate de Na obtenues avec des solutions de concentration $= \frac{\text{molgr.}}{20000}$. Nous avons tracé, comparativement à ces courbes, celles de l'anthraquinone- et de l'anthracène-monosulfonate de Na, obtenues au moyen de solutions de même concentration. En outre, nous donnons les courbes caractéristiques de l'anthra-

quinone et de l'anthracènemonosulfonate de Na, correspondant à uue concentration de $\frac{\text{molgr.}}{5000}$. Les courbes 4 et 6 sont celles de l'anthrone et l'anthranolsulfonate de Na à une concentration de $\frac{\text{molgr.}}{25000}$, concentration que nous estimons la plus favorable. Afin d'éviter la formation éventuelle d'un mélange allélotrope au sein des solutions d'anthrone et d'anthranolsulfonate de Na, nous avons ajouté une goutte de HCl à la première et un peu d'alcali à la seconde.

Le changement de constitution que subit la molécule en passant du terme anthraquinone au terme anthrone-anthranol se manifeste par un abaissement du sommet de la courbe et par la suppression d'une bande d'absorption caractéristique pour l'anthraquinone et en général pour les quinones[1]).

L'absorption de l'anthrone possède une plus forte persistance que celle de l'anthranol. Lorsqu'on passe enfin au stade anthracène, on voit apparaître une forte bande d'absorption aux confins du spectre visible et la persistance de la seconde bande d'absorption augmente. Notons que le sel potassique de l'acide anthracène monosulfonique donne une absorption plus forte, mais portant sur les mêmes longueurs d'ondes que le sel de Na. Les acides α et les acides β donnent exactement la même courbe.

---

[1]) Voir à ce sujet les courbes obtenues par M. J.-Ph. Bernhardt au cours de son travail sur les anthraquinonylurées (thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 1922).

CHAPITRE III

Conclusions.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude peuvent être résumés de la façon suivante:

1° L'anthracène peut être monosulfoné si l'on opère la sulfonation en présence d'une substance diluant la réaction. On obtient les dérivés α et β-monosulfonés. Par réduction des α et β-anthraquinonemonosulfonates, on obtient également ces corps. Grâce au haut degré de non saturation de l'anthracène, il a été possible de provoquer une réaction de double décomposition entre cet hydrocarbure et des composés pyridinium. Nous avons réalisé ainsi une réaction qui, à première vue, semble paradoxale: la sulfonation et la nitration en milieu basique. La sulfonation en milieu basique mène presqu'exclusivement à de l'acide α-anthracènemonosulfonique, et la nitration fournit surtout du méso-mononitroanthracène. En vertu de la répartition de l'affinité dans le noyau anthracénique (cf. théorie de Thiele), il semblerait que toute réaction de substitution dans l'anthracène soit précédée d'une addition sur l'un des C en méso. La sulfonation pourtant semble faire exception. On n'a jamais encore constaté la formation d'un produit mesosulfoné pouvant faire penser à une addition en meso suivie de transposition. Nous démontrons, en outre, que, contrairement à l'hypothèse admise par certains auteurs pour l'anthraquinone, l'orientation du groupe sulfo dans la molécule de l'anthracène n'est pas déterminée par des variations de température provoquant des transpositions. Les groupes éthyléniques et cétoniques en meso de

l'anthracène et de l'anthraquinone doivent bien plutôt être considérés comme étant les restes de chaînes latérales (CH_3 resp. COOH) de deux noyaux benzéniques. On comprend dès lors qu'il n'y ait pas sulfonation en méso pour l'anthracène et que la substitution porte en α et β, tandis qu'elle porte en β surtout pour l'anthraquinone. La nitration porte sur le C en meso, comme elle porte dans la chaîne latérale du toluène (phényl nitrométhane).

2° Le β-anthraquinone-monosulfonate de Na n'est pas réduit en anthracènemonosulfonate par la rongalite. Par contre, l'hydrosulfite de soude le réduit en β-anthranolmonosulfonate qui, en présence d'acide s'isomérise en anthrone β-sulfonate. En milieu neutre, la réduction est moins énergique : elle donne principalement de l'anthrahydroquinone sulfonée.

3° L'amalgame de sodium est capable d'effectuer une désulfonation radicale de l'anthraquinone α-monosulfonate de Na, tandis que le dérivé β n'est que peu touché. La réaction ne donne pas de résultats avec les α et β-anthracènemonosulfonate. Ce procédé, permettant une désulfonation aussi complète et facile, peut servir de moyen d'identification des deux sulfonates.

4° Le mésonitroanthracène donne lieu, lorsqu'en solution alcoolique, à une curieuse réaction photochimique qui aboutit finalement à la production d'anthraquinone.

Tableau des composés analysés et des composés nouveaux

préparés au cours du présent travail.

La présente étude nous a amenés à analyser les composés suivants :

1° anthracène-α-monosulfonate de Na,
2° anthracène-β-monosulfonate de Na,
3° mésomononitroanthracène,
4° anthronemonosulfonate de Na.
5° monophénylhydrazone de l'anthraquinone-β-monosulfonate de Na.

Parmi ces corps sont nouveaux :

1° anthrone-β-monosulfonate de Na,
2° monophénylhydrazone de l'anthraquinone-β-monosulfonate de Na.

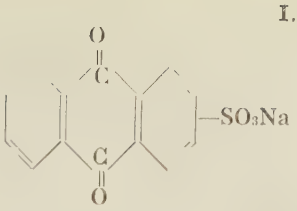
En outre, nous avons préparé les corps nouveaux suivants :

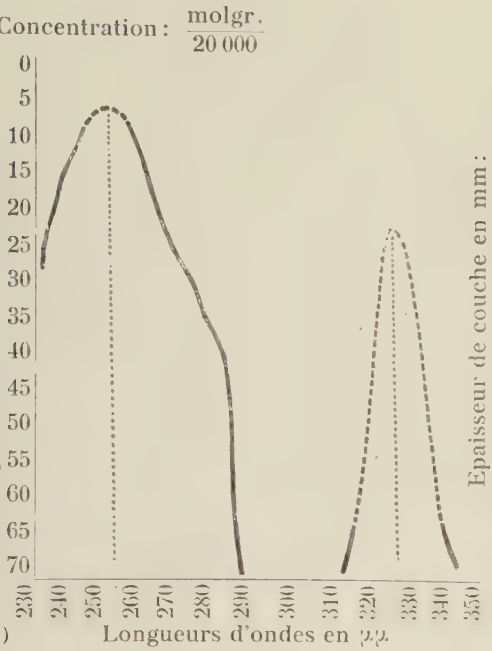
3° anthranol-β-monosulfonate de Na,
4° sulfochlorure d'anthracène,
5° p.-diméthylaminoanil de l'anthraquinone β sulfonée,
6° p.-diméthylaminobenzalanthrone β sulfonée,
7° anthrahydroquinone-β-monosulfonate de Na.

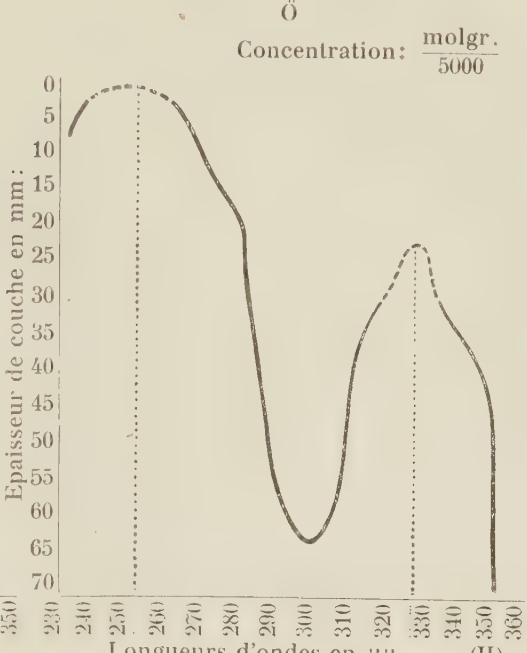
L'anthranol mis à part, il ne nous a pas été possible d'obtenir ces composés dans un état de pureté suffisant pour permettre une analyse.

Anthraquinone-β-monosulfonate de Na

(solution aqueuse)



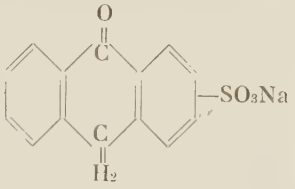


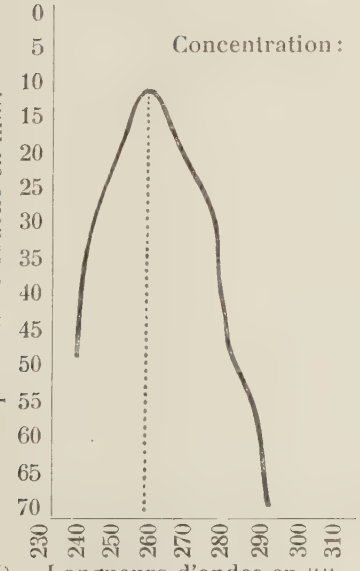


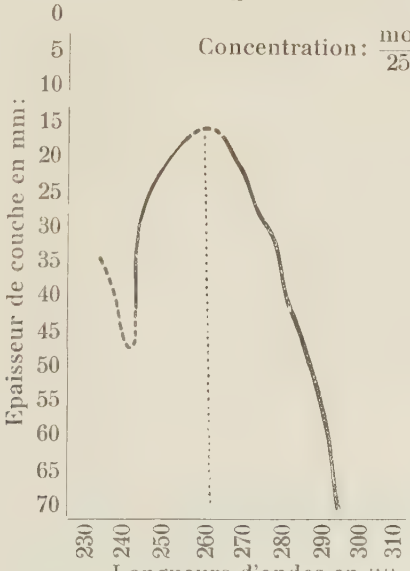
(II)

Anthrone-β-monosulfonate de Na

(solution aqueuse)



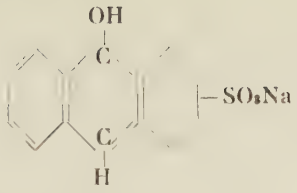


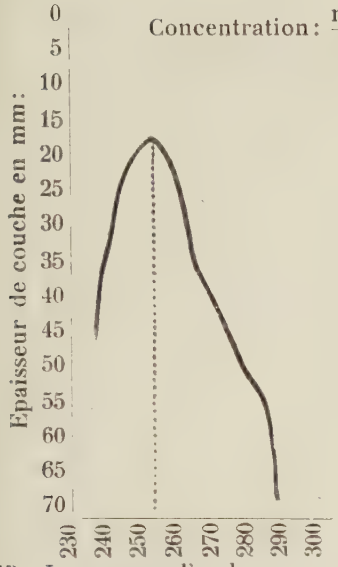


(IV)

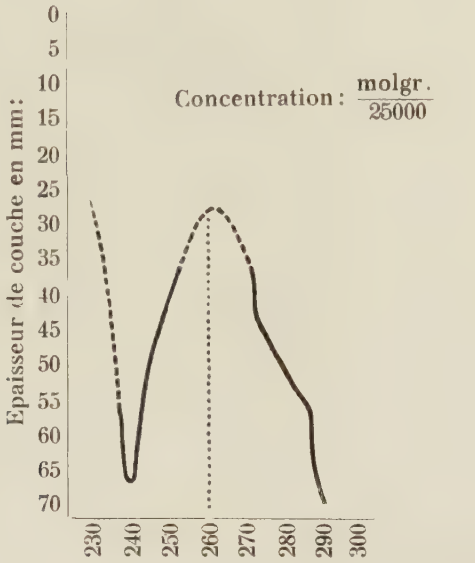
Anthranol-β-monosulfonate de Na

(*solution aqueuse*)





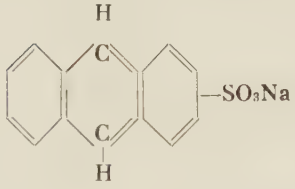
(V)

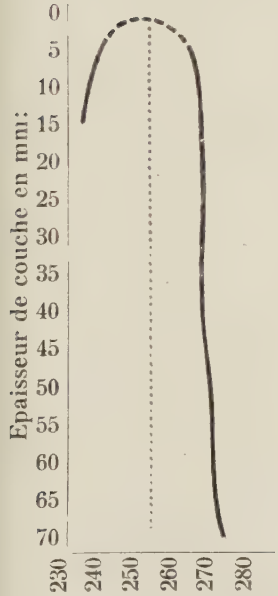


(VI)

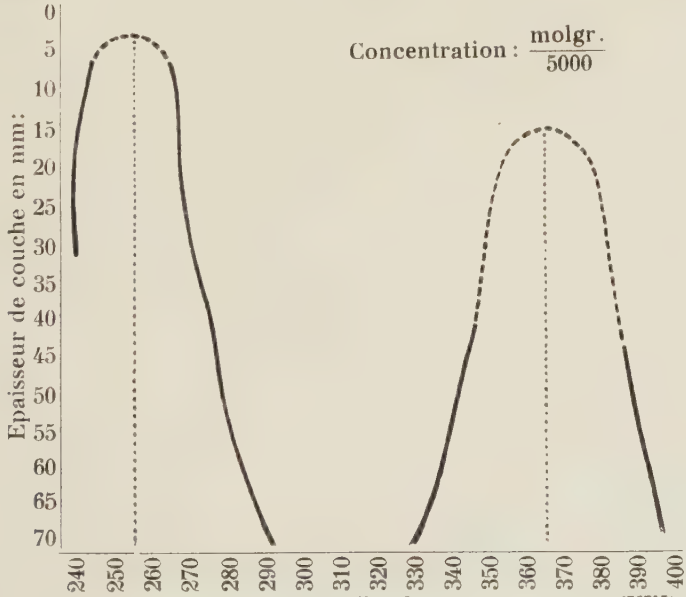
Anthracène-β-monosulfonate de Na

(*solution aqueuse*)





(VII)



(VIII)

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ:

Les Isotopes.

Vu et approuvé:

Strasbourg, le 26 octobre 1922.

Le Doyen de la Faculté des Sciences:
P. MULLER.

Vu et permis d'imprimer:

Strasbourg, le 27 octobre 1922.

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg:
S. CHARLÉTY.

ERRATUM

Lire à la page 58 et suivantes $\frac{\text{molgr.}}{1000\ \text{l}}$, $\frac{\text{molgr.}}{20000\ \text{l}}$, etc.,

autrement dit : $\frac{\text{millimol.}}{1000\ \text{cc}}$, $\frac{\text{millimol.}}{20000\ \text{cc}}$, etc.